

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

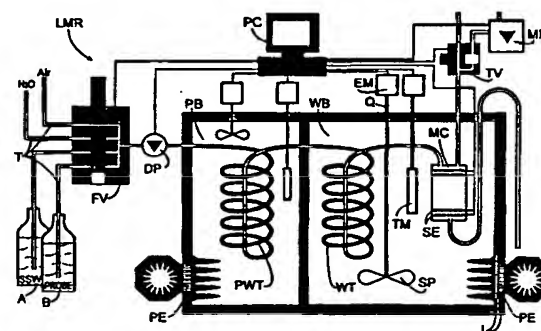
(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : G01N 27/07, 33/18		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/67008
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. November 2000 (09.11.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/01313		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 26. April 2000 (26.04.00)			
(30) Prioritätsdaten: 199 21 079.9 30. April 1999 (30.04.99) DE		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): STIFTUNG ALFRED-WEGENER-INSTITUT FÜR POLAR- UND MEERESFORSCHUNG [DE/DE]; Colum- busstrasse, D-27568 Bremerhaven (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OHM, Klaus [DE/DE]; Brakhanstrasse 5, D-27572 Bremerhaven (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: STIFTUNG AL- FRED-WEGENER-INSTITUT FÜR POLAR- UND MEERESFORSCHUNG; Gewerbliche Schutzrechte, Herrn U. Kersten, Postfach 12 01 61, D-27515 Bremerhaven (DE).			

(54) Title: METHOD FOR DETERMINING THE SALT CONTENT OF LIQUIDS AND DEVICE FOR CARRYING OUT SAID METHOD

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DES SALZGEHALTES VON FLÜSSIGKEITEN UND VORRICHTUNG ZUR VERFAHRENSDURCHFÜHRUNG

(57) Abstract

Known methods use the temperature of the water bath which surrounds the liquid sample, as the adjusting parameter. The aim in these methods is to maintain the water bath at a constant temperature, in order to fulfil the prerequisites for calibration. In contrast, in the inventive method, a measurement is determined for the maximum permissible drift ( $\alpha_{\max}$ ) in the temperature of the water bath ( $\theta_B$ ) which is measured as the equivalent of the sample temperature ( $\theta_P$ ). This greatly simplifies the problem of adjusting the temperature which primarily arises as a result of delays in the control circuit. The adjusting element need only recognise a drift ( $\alpha$ ) and correct the sum of the thermal currents which have occurred to zero, allowing for a residual error ( $P_{\text{restmax}}$ ) which results from a permissible contouring error ( $\Delta\theta_{\max}$ ) between the water bath temperature and the sample temperature ( $\theta_B, \theta_P$ ). The release of heat from a mixing propeller (Q) is used to obtain a rapid compensation. In addition, a number of improvements have been made to the construction of a device for carrying out the inventive method. Overall, said inventive method results in much more accurate measurement results. The method and device can be used in all fields, in which the determination of the salt content of liquids is of interest, for example, in oceanography and in this particular field, in polar research.



(57) Zusammenfassung

Bekannte Verfahren haben die die Flüssigkeitsprobe umgebende Wasserbadtemperatur zum Regelparameter. Ziel ist es dort, die Wasserbadtemperatur konstant zu halten, um die Kalibrierungsvoraussetzungen zu erfüllen. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird stattdessen ein Maß für die größte erlaubte Drift ( $\alpha_{\max}$ ) der Wasserbadtemperatur ( $\theta_B$ ) entwickelt, die als Äquivalent für die Proben temperatur ( $\theta_P$ ) gemessen wird. Damit ist das Problem der Temperaturregelung, das hauptsächlich durch Verzögerungen im Regelkreis entsteht, deutlich vereinfacht. Der Regler muss nur noch eine Drift ( $\alpha$ ) erkennen und die Summe der auftretenden Wärmerströme bis auf einen Restfehler ( $P_{\text{restmax}}$ ), der aus einem zulässigen Schleppfehler ( $\Delta\theta_{\max}$ ) zwischen Wasserbad- und Proben temperatur ( $\theta_B, \theta_P$ ) resultiert, auf Null bringen. Zum schnellen Ausgleich wird die Wärmeabgabe eines drehzahlsteuerbaren Rührpropellers (Q) genutzt. Weiterhin werden bei einer Anordnung zur Durchführung des Verfahrens eine Reihe von konstruktiven Verbesserungen angegeben. Insgesamt werden sehr viel genauere Messergebnisse erzielt. Verfahren und Anordnung können überall dort eingesetzt werden, wo Salzgehaltsbestimmungen von Flüssigkeiten von Interesse sind, beispielsweise in der Ozeanographie und hier insbesondere in der Polarforschung.

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidsschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

## **Verfahren zur Bestimmung des Salzgehaltes von Flüssigkeiten und Vorrichtung zur Verfahrensdurchführung**

### **5 Beschreibung**

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Bestimmung des Salzgehaltes von Flüssigkeiten durch standardkalibrierte Messungen der elektrischen Leitfähigkeit einer temperierten Flüssigkeitsprobe in einer Messzelle, die in  
10 einem beständig gekühlten und mechanisch gerührten sowie heizbaren und nach außen isolierten Wasserbad angeordnet ist, unter regelparametrischer Berücksichtigung der thermischen Verhältnisse im Wasserbad und auf eine Vorrichtung zur Verfahrensdurchführung.

15 Zustandsgrößen im thermodynamischen Sinn beschreiben den Zustand einer Flüssigkeit eindeutig. Insbesondere für Meerwasser als wohldefinierte Flüssigkeit genügen drei Zustandsgrößen für die Beschreibung, alle anderen lassen sich aus diesen ableiten. Die klassische Ozeanographie sieht den Größensatz aus Temperatur, Salzgehalt und Druck als die drei in Meerwasser am  
20 einfachsten und genauesten zu messenden Zustandsgrößen an. Durch den Einsatz von elektrischen Sonden können ab etwa 1960 die elektrische Leitfähigkeit, die Temperatur und der Druck des Meeres kontinuierlich in situ elektrisch gemessen werden. Dabei wird anstelle der klassischen Zustandsgröße „Salzgehalt“ die „elektrische Leitfähigkeit“ in den Satz der drei  
25 den Zustand von Meerwasser beschreibenden charakteristischen Messgrößen aufgenommen, weil diese in situ einfacher messbar und mit Hilfe einer empirischen, genormten Formel in den Salzgehalt umrechenbar ist. Obwohl man heute also zur Bestimmung der Flüssigkeitsdichte den Salzgehalt nicht bräuchte, muss man ihn zum Verständnis ozeanischer Vorgänge heranziehen.  
30 Der Salzgehalt als konservative Größe bleibt sowohl bei Temperatur- als auch bei Druckänderungen konstant und wird auch durch Stoffwechselvorgänge der im Meer lebenden Pflanzen und Tiere nicht beeinflusst. Er unterliegt bei d r

Mischung unterschiedlich salzhaltigen Meerwassers einfachen Regeln, die sich aus der Erhaltung der Massen des Wassers und des Salzes ergeben. Daher ist der Salzgehalt ausgezeichnet zur Charakterisierung von Wasserkörpern und als Tracer zur Untersuchung großräumiger Strömungen geeignet. Aber  
5 auch bei anderen Flüssigkeiten, beispielsweise in der Arzneimittelchemie oder der Lebensmittelanalyse, kann die Kenntnis des jeweiligen Salzgehaltes von Bedeutung sein.

Aus dem Stand der Technik sind unterschiedliche Verfahren und Anordnungen  
10 zur Bestimmung des Salzgehaltes von Flüssigkeiten bekannt. In der japanischen Patentschrift JP 63111457 (1988) ist ein Verfahren angegeben, bei dem der Salzgehalt aus den Zustandsgrößen Temperatur, Druck und Schallgeschwindigkeit ermittelt wird. Dazu werden Ultraschall-Messstrecken im Unterwasserbereich positioniert und die Laufzeiten von oszillatorgenerierten,  
15 sinusförmigen Ultraschallsignalen zwischen Sender und Empfänger registriert.

In der japanischen Patentschrift JP 60161554 (1985) wird eine andere Methode zur in-situ-Messung der Seewasser-Salzkonzentration offenbart, bei der eine Spule mit geeignetem Windungsdurchmesser und Länge in einem  
20 unmagnetischen, nichtmetallischen und wasserdichten Behälter in die See abgesenkt und mit einer Wechselspannung beaufschlagt wird. Der magnetische Fluss durchsetzt dann das umgebende Seewasser. Die Leitfähigkeit und damit die Höhe des Induktionsstromes durch das Wasser wird vom Salzgehalt bestimmt. Der Induktionsstrom im Wasser erzeugt eine  
25 Gegeninduktion in der Spule, die den Spulenstrom schwächt. Der gemessene Spulenstrom ist dann ein direktes Maß für die Salzkonzentration im Seewasser. Eingeführt wurde die induktive Methode bereits 1957 in dem Aufsatz „Gerät zur Schnellregistrierung in der Ozeanographie“ von H. Hinkelmann (Z. f. angewandte Physik einschl. Nukleonik, Band IX, H10, S.505-  
30 513). Der Seewasserwiderstand wird als Zweig einer fast abgeglichenen Wechs Istrombrücke verwendet. Durch einen komplexen Brückenwiderstand wird ein Phasenwinkel zwischen der Eingangs- und der Ausgangsspannung

erzeugt, der abhängig vom Seewasserwiderstand ist. Dieser Phasenwinkel bestimmt die Frequenz eines Oszillators, der die Wechselstrombrücke enthält. Bei den entsprechenden Geräten zu diesen beiden Verfahren handelt es sich um Laborgeräte zur Kalibrierung von in-situ-Geräten. Zu diesen findet man  
5 genauere Beschreibungen in den Aufsätzen „A conductivity bridge for measurement of the salinity of sea-water“ (1956, Schleicher, Bradshaw, Journal Conseil Permanent International pour l'Exploration de la Mer, Band 22, S. 9-20); „A modification of the Werner-Smith-Soule salinity bridge for the determination of salinity in sea water with details of construction, operation und  
10 maintenance (Paquette, 1958, Univ. of Washington, Department of Oceanography, Technical Report No.54-14, S. 1-57); „A new automated laboratory salinometer“ (1975, Dauphinee, Klein, Sea Technologie, Band 16, S.23-25) oder „Progress in the measurement of salinity and oxygen at the Woods Hole Oceanographic Institution“ (1987, Knapp, Stalcup, Technical Report, WHOI-87-  
15 4, Woods Hole Oceanographic Institution, S. 27 ff.).

In der japanischen Patentschrift JP 62085852 (1987) wird ein Verfahren beschrieben, mit dem der Salzgehalt in Flüssigkeiten gemessen werden kann, deren Temperatur von einer Referenztemperatur abweicht. Dazu wird die  
20 Leitfähigkeits-Messspannung durch eine temperaturabhängige Kompensationsspannung geteilt. Bei dem aus dem Aufsatz „An inductive Salinometer“ von Brown und Hamon (1961, Deep-Sea-Research, Band 8, S. 65-71) bekannten Gerät wird die Temperaturabhängigkeit mittels NTC-Thermistoren ausgeglichen.

25 Aus der kanadischen Patentschrift CA 1199367 bzw. aus der korrespondierenden amerikanischen Patentschrift US 4511845 ist ein Verfahren zur Ermittlung des Salzgehaltes bekannt, das auf der Bestimmung einer Leitfähigkeitsrate von Probenwasser zu Standard-Seewasser beruht. Die  
30 wesentlichen Inhalte dieser Patentschriften sind auch in dem Prospekt „Laboratory Salinometer - Autosal - Model 8400 A“ der Firma Guildline Instrum nts, Ltd. P.O.Box 99, Smith Falls, Ontario, K7A 4S9 Canada,

veröffentlicht. Von diesem Prospekt geht die Erfindung als nächstliegendem **Stand der Technik** aus. Da es sich hierbei um ein Geräteblatt handelt, soll jedoch zunächst das zugrundeliegende Messverfahren, das auch in den Patentschriften beschrieben wird, erörtert werden.

5

Das Verfahrensprinzip des Autosal (AS) 8400 besteht darin, dass die elektrische Leitfähigkeit einer Seewasserprobe gemessen wird, nachdem der Formfaktor der Messzelle und die Proben temperatur an Standardseewasser als Normal implizit bestimmt worden sind. Dabei wird vorausgesetzt, dass der

10 Formfaktor und die Temperatur bis zur nächsten Standardisierung konstant bleiben. Es wird das Verhältnis der Leitfähigkeit einer Seewasserprobe zu Standardseewasser bei einer bestimmten Temperatur bestimmt. Der Salzgehalt wird nach der „Praktischen Salzgehaltsskala von 1978“ berechnet. Der Temperaturterm dieser Formel hat einen geringen Einfluss auf das Ergebnis

15 der Salzgehaltsberechnung, sodass die tatsächlich während der Messung herrschende Temperatur nicht besonders genau bekannt sein muss. Wichtig ist jedoch, dass die beim Standardisieren herrschende Temperatur stabil bleibt. Jede Temperaturdrift schlägt voll mit der nicht unbeträchtlichen Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Meerwassers von der Temperatur durch.

20 Für die angestrebte Messgenauigkeit des Salzgehaltes muss die Temperatur zwischen zwei Standardisierungen deshalb sehr genau konstant gehalten werden. Damit diese Konstanz, die für die Temperaturregelung und die Einhaltung der Umgebungsbedingungen eine sehr hohe Anforderung darstellt, erreicht werden kann, sollte sich der Verfahrensprozess zum Erreichen der

25 bestmöglichen Genauigkeit mindestens über vier Tage einschwingen können. Gleiches gilt nach jeder aufgetretenen Störung im Verfahrensablauf, beispielsweise durch Fehler bei der manuellen Bedienung. Um zu erreichen, dass das Probenwasser die Temperatur des Bades annimmt, wird die Probe durch eine Metallkapillare im Wasserbad, die als Wärmetauscher fungiert, geleitet. Kann

30 jedoch durch einen zu großen anfänglichen Temperaturunterschied der Wärmetauscher die Temperaturangleichung nicht vollständig bewirken, ist die zweite Voraussetzung nicht erfüllt. Bei abweichender Proben temperatur wird

durch den Wärmetauscher Wärme in das Bad eingetragen, die zu einer Temperaturänderung führen kann, die über den zulässigen Toleranzen liegt.

Die Betriebserfahrung mit dem im AS 8400 realisierten Messverfahren hat  
5 gezeigt, dass auch vom Hersteller noch zugelassene Probentemperatur-  
abweichungen zu unzulässigen Temperaturänderungen im Wasserbad führen  
können. Auftretende Störungen können nicht befriedigend geregelt werden.  
Um trotzdem genaue Messungen durchführen zu können, muss das bekannte  
Messverfahren deshalb in einem hochkonstanten Klimaraum durchgeführt  
10 werden, wie er bei Felduntersuchungen jedoch nur auf wenigen  
Forschungsschiffen zur Verfügung steht. Auf Schiffen, die über keine derartig  
aufwendige Laborausrüstung verfügen, müssen deshalb die Proben im  
Institutslabor untersucht werden. Während der üblichen Lagerzeiten von  
mindestens vier Wochen bis zur Heimkehr des Schiffes können jedoch  
15 gravierende Probenveränderungen eintreten. Zusammenfassend gesehen ist  
also bei dem bekannten Verfahren und bei dem Gerät zu seiner Durchführung  
eine zu starke Abhängigkeit von den Umgebungs- und Betriebsbedingungen  
und von der Person des Bedieners festzustellen.

20 Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende **Problemstellung** ist  
deshalb darin zu sehen, die bei dem bekannten Verfahren auftretenden  
Schwierigkeiten zu vermeiden und darüber hinaus durch eine Reihe von  
geeigneten technischen Maßnahmen eine entsprechende Vorrichtung zur  
Verfahrensdurchführung deutlich zu verbessern. Ziel der Erfindung sollte eine  
25 höhere Messgenauigkeit bei einfacherem und sichererem Betrieb sein. Dabei  
sollten auch die Aspekte der Automatisierung und der Ökonomie  
Berücksichtigung finden.

Diese Problematik wird bei dem erfindungsgemäßen **Verfahren** dadurch  
30 **g** **löst**, dass die aktuelle Wass erbadtemperatur als Äquivalent für die Proben-  
temperatur mit einer hohen Wiederholgenauigkeit gemessen wird unter  
Einbeziehung eines von der geforderten Genauigkeit bei der Salzgehalts-  
bestimmung festgelegten maximal zulässigen Schl uppfehlers zwischen

Wasserbad- und Proben-temperatur und der Regelparameter für die Berücksichtigung der thermischen Verhältnisse die aus den Temperaturmessungen ableitbare zeitliche Drift der Wasserbadtemperatur ist, deren erlaubter Maximalwert als Quotient aus dem maximal zulässigen Schleppfehler und einer Zeitkonstanten der Messzelle für einen Temperatenausgleich zwischen dem Messzelleninneren und dem Wasserbad definiert ist.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die übliche Konstanthaltung der Wasserbadtemperatur, deren Regelung hauptsächlich durch auftretende Totzeiten im Regelkreis äußerst schwierig ist, zur Berücksichtigung der thermischen Verhältnisse im Wasserbad aufgegeben. Die Wasserbadtemperatur kann sich jetzt entsprechend den unbeeinflussten Umgebungsbedingungen einstellen. Dabei muss nur ihre Änderungsgeschwindigkeit bei auftretenden Veränderungen in vorgegebenen Grenzen liegen, ansonsten greift eine Bilanzregelung ein. Das Verfahren kann deshalb in einem normalen Laborraum durchgeführt werden. Es werden die aktuellen Wasserbadtemperaturen mit einer hohen Wiederholgenauigkeit, d.h. mit einer hohen Auflösung gemessen und mit der registrierten Zeit zwischen den einzelnen Messungen bzw. zur Standardkalibrierung zur Ermittlung einer zeitlichen Temperaturdrift als Regelparameter in Relation gesetzt. Bei der Standardkalibrierung werden die realen Werte einer aktuell verwendeten Standard-Seewasserprobe zugrundegelegt und mögliche Kalibrierfehler des Temperaturfühlers berücksichtigt. Damit kann für die Bestimmung des Salzgehalts der Flüssigkeitsprobe die angezeigte Wasserbadtemperatur ohne weitere Berücksichtigung des Messfehlers des Temperaturfühlers eingesetzt werden.

Die Grundvoraussetzung für diese Vorgehensweise ist die Annahme einer Äquivalenz zwischen der für den Salzgehalt der Flüssigkeitsprobe relevanten Proben-temperatur  $\vartheta_P$ , die aber in der Messzelle selbst nicht mit der notwendig in Präzision gemessen werden kann, ohne die Leitfähigkeitsmessung unzulässig zu beeinträchtigen, und der ohne wesentliche Beeinflussung messbaren Wasserbadtemperatur  $\vartheta_B$ . Dabei soll mit dem Begriff

„Äquivalenz“ ausgedrückt werden, dass die Gleichheit zwischen Proben-temperatur  $\vartheta_P$  und Wasserbadtemperatur  $\vartheta_B$  nur bis auf eine zulässige Differenz postuliert wird. Bei dieser zulässigen Differenz handelt es sich um einen „Schleppfehler“  $\Delta\vartheta = \vartheta_B - \vartheta_P$ , der dadurch hervorgerufen wird, dass Bad und Probe nicht sofort die gleiche Temperatur haben, wenn sich die Badtemperatur  $\vartheta_B$  ändert. Sein Grenzwert wird in Abhängigkeit von der für den Salzgehalt gewünschten Ergebnisgenauigkeit als „maximal zulässiger Schleppfehler“  $\Delta\vartheta_{\max}$  fest vorgegeben.

Die Messgenauigkeit der Temperatur lag bei den ersten CTD-Messungen im Bereich von 10 mK. Der Fortschritt der Messtechnik ermöglichte jedoch genauere Messungen. Diese wurden geradezu gefordert, als Ozeanographen sich polaren Gebieten zuwandten. Dort ist der vorkommende Wertebereich gegenüber dem Weltozean stark eingeschränkt und besonders der Bereich in der Umgebung des Gefrierpunktes von Wasser relevant, sodass eine entsprechend höhere Messgenauigkeit im Bereich von 1 mK angestrebt werden sollte. Sie zu erreichen, erfordert verbesserte Messverfahren und gegen Quereinflüsse unempfindlichere Bauteile, aber auch reproduzierbare Eichverfahren und stabilere Standards. Der heute angestrebte größte zulässige Fehler sollte im Salzgehalt, dessen Maß keine Einheit besitzt, unter  $10^{-3}$  liegen, was einem maximalen relativen Fehler von  $3 \cdot 10^{-5}$  entspricht. Dazu muss der Temperatur- bzw. der Schleppfehler kleiner als 1 mK sein.

Die Regelung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zielt auf eine ausgeglichene Bilanz der positiven und negativen Wärmeströme in das Wasserbad, damit dessen zeitliche Temperaturänderung kleiner bleibt als ein vorgegebener Grenzwert „maximal erlaubte Drift“  $\alpha_{\max}$ . Wird dieser erreicht oder überschritten, herrscht Messverbot. Die Regelung eines resultierenden Wärmefflusses ist einfacher als die Regelung auf eine fest vorgegebene, in engen Grenzen einzuhaltende Temperatur und erreicht ihr Ziel wesentlich schneller als diese. Der Regler muss jetzt nur noch eine Temperaturdrift

erkennen und die Summe der Wärmeströme bis auf einen zulässigen Restfehler auf Null bringen. Eine Änderung der Umgebungsbedingungen erfordert jetzt nicht mehr unbedingt ein sofortiges Eingreifen der Regelung, was auch von Bedeutung für die Messhäufigkeit und die Auswertung ist.

5

Zum Nachweis der Richtigkeit der Äquivalenzannahme von Wasserbad- und Proben temperatur und zur Angabe von Grenzwerten und Zahlenbeispielen für die oben genannten Größen wird auf das Ende des allgemeinen Beschreibungsteils verwiesen.

10

Eng verbunden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und den umgesetzten Prinzipien ist auch eine Vorrichtung zur Verfahrensdurchführung. Um diese Zusammenhänge, auch in den verschiedenen Ausführungsvarianten, und die Unterschiede zum Stand der Technik klar herausstellen zu können und um Wiederholungen zu vermeiden, soll deshalb zunächst auf ein bevorzugtes erfindungsgemäßes Gerät zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eingegangen werden.

15

Der Stand der Technik, von dem die Erfindung bei der Realisierung einer entsprechenden Messvorrichtung ausgeht, wird von dem bereits weiter oben erwähnten, allgemein anerkannten Standardgerät, dem „Autosal (AS) 8400“ der Firma „Guildline“ gebildet. Hierbei handelt es sich um ein Gerät, bei dem eine temperierte Flüssigkeitsprobe aus einer Probenflasche in eine Messzelle überführbar ist, die in einem Wasserbad angeordnet ist, das mit einem Kühl-, einem Rühr- und einem Heizelement sowie einem Wärmetauscher ausgerüstet ist und an seiner Wandung eine Außenisolierung aufweist, und das über eine Regeleinrichtung zur Berücksichtigung der thermischen Verhältnisse im Wasserbad verfügt. Weitere Detailerklärungen des bekannten Geräts erfolgen im Zusammenhang mit entsprechenden Ausgestaltungen bei der Erfindung.

20

25

30

Um die erfindungsgemäße Vorrichtung von dem bekannten Gerät zu unterscheiden, wird für diese die Bezeichnung „Leitfähigkeits-Referenz-Messplatz“ (LRM) gewählt. Zur Zeit der Konzeption des AS 8400 waren Thermometer mit Langzeit-Messfehlern kleiner als 0,3 mK außerordentlich  
5 teuer. Deswegen wurde das bekannte Messverfahren auf die Konstanzhaltung einer Temperatur und nicht auf ihre Messung abgestellt. Heutigen Ansprüchen kann aber einer Temperaturkonstanz des Bades nicht mehr genügen, die Technik ist weitgehend ausgereizt, während die vorliegende Erfindung durchaus noch höhere Spezifikationen erfüllen kann.

10

Als entscheidende Verbesserung im erfindungsgemäßen Verfahren ist anzusehen, dass die Temperatur nicht mehr konstant gehalten wird, sondern ihre erlaubte Veränderung unter Berücksichtigung des maximal zulässigen Schleppfehlers gemessen wird. Fehler des eingesetzten Thermometers durch  
15 unzulängliche Kalibrierung oder Langzeitdrift werden durch das Standardisieren abgefangen, sodass unmittelbar die Wasserbadtemperatur gemessen wird. Entsprechend einer **Vorrichtung** zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann dann als **Lösung** für die oben ausgeführte Problematik ein Präzisionsthermometer zur direkten Messung der aktuellen  
20 Wasserbadtemperatur vorgesehen sein, das eine Langzeitstabilität von unter 1 mK pro Jahr und eine Zeitkonstante von unter 0,5 s aufweist. Das Präzisionsthermometer kann beispielsweise Platinwiderstände enthalten oder bevorzugt nach einer nächsten Erfindungsfortführung mit temperaturabhängigen Halbleiterwiderständen ausgerüstet sein. Derartige Thermometer  
25 sind außerordentlich robust und stoßunempfindlich und trotzdem hochgenau. Bei den Halbleiterwiderständen handelt es sich um sogenannte „Heißleiter“ (NTC-Thermistoren), deren Widerstandswerte mit steigender Temperatur abnehmen. Einen Temperaturwahlknopf, wie ihn das bekannte AS 8400 zur Festeinstellung von einer von mehreren verschiedenen vorgegebenen  
30 Temperaturen aufweist, ist bei dem erfindungsgemäßen LRM nicht erforderlich.

Die Regelung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird in einem Regelkreis realisiert, in dem der Regelparameter die ausgeglichene Bilanz der Wärmeströme in das Wasserbad und der Stellparameter ein entsprechender Wärmestrom ist. Nach einer Fortgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es vorteilhaft, wenn der erlaubte Maximalwert der zeitlichen Drift der Wasserbadtemperatur durch einen verzögerungsarmen und schnellen regelbaren Ausgleich der dem Wasserbad zu- und abfließenden Wärmeströme in einem solchen Maße eingehalten wird, dass der resultierende Betrag des Restwärmeflusses einen entsprechend vorgegebenen Maximalwert nicht übersteigt. Eine Kontrolle des Restwärmeflusses  $P_{\text{ges}}$ , der sich aus den Wärmestrom-Komponenten für Kühlen  $P_K$ , Heizen  $P_H$ , Umgebung  $P_U$ , Rühren  $P_R$ , Probe  $P_P$ , Messen  $P_M$  und Beleuchtung  $P_B$  zusammensetzt, ist einfach durchführbar und Abweichungen sind schnell und einfach ausregelbar. Einzelheiten zu den einzelnen Komponenten sind am Ende des allgemeinen Beschreibungsteils ausgeführt.

Sinnvoll ist es gemäß einer nächsten Ausgestaltung bei dieser Art der Restwärme-Regelung, die Badtemperatur  $\vartheta_B$  mittels des resultierenden Restwärmeflusses  $P_{\text{ges}}$  ungefähr mit einer Abweichung von  $\pm 1\text{K}$  auf der mittleren Umgebungstemperatur  $\vartheta_U$  zu halten. Dadurch erhält man geringe Wärmeflüsse durch die Isolierung des Wasserbades. Ziel ist es, die Umgebungstemperatur  $\vartheta_U$ , wie sie sich ohne aufwendige Maßnahmen wie beispielsweise Raumthermostatierungen von alleine einstellt, als Führungsgröße für den Verfahrensablauf einzusetzen. Alle Regel- und Angleichvorgänge basieren so auf einer sicheren, aber einfachen Grundlage.

Geht man davon aus, dass der durch die beständige Kühlung dem Wasserbad entzogene Wärmestrom  $P_K$  konstant ist und die anderen Wärmeströme nur schwer beeinflussbar oder vernachlässigbar gering sind, kann die Wärmestrombilanzierung bei der Erfindung am einfachsten durch eine Veränderung des Wärmestroms  $P_H$  durch kontrolliertes Heizen ausgeglichen werden. Mittels

einer mittleren Heizleistung  $P_{Hm}$  wird die Summe der Wärmeströme  $P_{ges}$  im Mittel zu Null geregelt, damit die zulässige Temperaturdrift  $\alpha_{max}$  nicht überschritten wird.

5 Gemäß einer Fortführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es besonders vorteilhaft, wenn der Energieeintrag in das Wasserbad durch das Rühren auch zu seiner schnellen und verzögerungsarmen, regelbaren Erwärmung ausgenutzt wird. Dabei kann bei einer entsprechenden Geräteausgestaltung vorteilhaft vorgesehen sein, dass der zum Rühren und  
10 Heizen des Wasserbades vorgesehene Rührer als drehzahlsteuerbarer Rührpropeller mit einem schiffsschraubenähnlichen Rührblatt mit hohem Wirkungsgrad ausgebildet ist, der von einem stufenlos regelbaren und außerhalb des Wasserbades angeordneten Elektromotor antreibbar ist.

15 Das Heizen des Wasserbades wird vom Rührer durch Umwandlung von mechanischer in thermische Energie übernommen, sodass die Kühlleistung  $P_K$  von der Rührleistung  $P_R$  ausgeglichen werden muss und die Heizleistung  $P_H$  als eigenständige Größe entfällt. Sinnvoll ist es, eine Kühlleistung zu wählen, die gleich der Summe aus der mindestens notwendigen Rührleistung zu  
20 Sicherung einer minimalen Durchmischung im Wasserbad und der Amplitude der beiden schwankenden Wärmeströme ist. Die Heizung des Wasserbades erfolgt durch die Nutzung der Reibungswärme des Rührers, die dem Wasserbad proportional zugestellt wird. Dadurch, dass die Wärme außen am Rührer und im bewegten Wasser durch innere Reibung entsteht und dadurch,  
25 dass das erwärmte Wasser vom Rührer unmittelbar verteilt wird, erzielt man jetzt eine größte Verteilung bei praktisch keiner Zeitverzögerung, da es keine Wärmekapazität und keinen Wärmewiderstand eines zusätzlichen Heizelementes mehr gibt. Ein guter hydrodynamischer Wirkungsgrad des Rührflügels ist für diesen Zweck vorteilhaft.

30

Die daher zweckmäßig verwendete Schiffsschraube sorgt dafür, dass die am Rührer in Wärme umgesetzte Energie mit großer G schwindigkeit homogen im

Bad verteilt wird, ebenso wie die kinetische Energie des Wassers. Die Anordnung des Elektromotors außerhalb des Wasserbades verhindert einen zusätzlichen Wärmeeintrag durch die Motorerwärmung. Derartige Elektromotoren, beispielsweise auch elektronisch kommutierte Motoren vom Gleichstromtyp, sind einfach und robust. Ihre Drehzahlregelung erfolgt ohne Zeitverzögerung und schnell. Bei dem bekannten Gerät AS 8400 wird die konstante Wasserbadtemperatur mittels zweier Heizlampen mit dickwandigen Glaskolben als Heizquelle, die von zwei NTC-Fühlern und einem Zweipunktregler angesteuert werden, mit einer sehr großen Zeitverzögerung eingestellt.

Die Heizlampen sind deshalb als ungünstiges Bauelement für eine Temperaturregelung anzusehen.

Bei dem bekannten AS 8400 wird die ständig laufende Kühlung des Wasserbades von einem Peltierelement mit einem Luftwärmetauscher auf der warmen Seite übernommen. Eine derartige Kühlung hat aber einen relativ geringen Wärmewiderstand und ist gegen äußerere Temperaturschwankungen sehr empfindlich. In einer nächsten Fortführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist deshalb vorgesehen, dass der Wärmewiderstand der Außenisolierung hoch ist. Dazu kann die erfindungsgemäße Vorrichtung vorteilhaft in der Wandung des Wasserbades mindestens ein Peltierelement aufweisen, das auf seiner Kühlseite im Wasserbad eine thermische Isolation aufweist. Durch den hohen Wärmewiderstand wird der Wärmestrom  $P_1$  durch die Außenhaut des Wasserbades begrenzt. Eine Analyse der Badisolierung zeigt jedoch, dass es wenig hilft, nur einfach die Wandstärke der Isolierung zu erhöhen, weil zum Wärmewiderstand der isolierten Wandung der der Wasserbadkühlung parallel liegt. Dieser setzt sich zusammen aus dem Widerstand des Peltierelements, das in der üblichen Größe einen Wärmewiderstand von 1 K/W hat, und aus dem Widerstand der dazu in Reihe geschalteten Wärme tauscher. Auf der Umgebungsseite weist der Wärmetauscher in der Regel einen sehr geringen Widerstand auf. Dadurch bewirken Temperaturänderungen der Umgebung starke Änderung n des Wärmeflusses in das Bad, die zu unzulässigen Temperaturschwankungen führen könne.

Durch diesen Weg mit geringem Wärmewiderstand bleibt der Effekt also weitgehend unabhängig von der übrigen Isolierung des Bades.

Im Allgemeinen werden die Wärmetauscher auf der Badseite mit möglichst geringem Wärmewiderstand an das Peltierelement angeschlossen, um eine  
5 möglichst große Effektivität des Kühlelements zu erreichen. Nach einer vorteilhaften Weiterführung der Erfindung ist zur weiteren Verbesserung des Wärmewiderstandes des Wasserbades gegenüber seiner Umgebung deshalb vorgesehen, dass der Wärmewiderstand der Wasserbadkühlung auf der  
10 Badseite hoch ist. Es wird also bewusst eine Isolation eingeführt, was mit folgender Überlegung begründet werden kann : Einen bestimmten Wärmefluss über einen kleinen Wärmewiderstand erreicht man mit einer entsprechend kleinen Temperaturdifferenz. Will man den gleichen Wärmefluss über einen  
größeren Wärmewiderstand erreichen, der das Bad besser von der Umgebung  
15 isoliert, muss man die Temperaturdifferenz erhöhen, also die kalte Seite auf niedrigerer Temperatur betreiben. Ändert sich jetzt die Raumtemperatur um einen bestimmten Wert, ändert sich die Temperatur auf der kalten Seite um etwa den gleichen Wert. Die Änderung des relativen Temperaturunterschiedes ist im Fall des hohen Wärmewiderstandes aber geringer als im Fall des  
20 niedrigen. Der Wärmefluss ändert sich entsprechend weniger, das Bad wird bei gleicher Temperaturänderung der Umgebung weniger gestört als im bekannten Betrieb, was Ziel der Ausgestaltungen ist. Eine zusätzlich verbesserte Außenisolierung kann diesen Effekt noch unterstützen. Allerdings wird das nutzbare Wärmepumpvermögen des Kühlelements (Produkt aus dem  
25 gepumpten Wärmestrom und der über dem Kühlelement liegenden Temperaturdifferenz) hierbei dadurch verringert, dass der innere Wärmerückfluss größer ist. Das kann aber beispielsweise durch Parallelbetrieb von zwei Kühlelementen kompensiert werden. Ein Zahlenbeispiel zur Verdeutlichung dieser Überlegungen ist der bess ren Übersicht halber rst am Ende des  
30 allgemeinen Beschreibungsteil ausgeführt, in dem relvante Größen, Zusammenhänge und Gleichungen sowie Zahlenbeispiele näher erläutert werden.

Bei dem aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren werden während des Einlaufvorgangs die Proben und das Standardseewasser im gleichen Raum gelagert, um sie auf Raumtemperatur zu bringen. Im eigentlichen  
5   Verfahrensprozess werden die Proben in einem Wärmetauscher im Wasserbad an die Badtemperatur angeglichen. Das geschieht bei üblichen Temperaturdifferenzen zwischen Bad und Probe hinreichend genau. Aber die Wärmemenge, die bei abweichenden Temperaturen mit der Probe in das Bad eingeschleppt wird, ist nicht zu vernachlässigen. Gerade im rauen Feldbetrieb  
10   sind aber größere Temperaturunterschiede nicht zu vermeiden. Deshalb ist es nach einer nächsten Fortführung des erfindungsgemäßen Verfahrens vorteilhaft, wenn die Temperatur der Flüssigkeitsprobe in einem getrennt geregelten Vorbad der Wasserbadtemperatur angeglichen wird. Durch das Vorbad können auch Messungen mit frischen Proben ohne lange  
15   Verzögerungen für Ausgleichsmaßnahmen schnell und hochpräzise durchgeführt werden. Der große Wärmetauscher im Wasserbad wird gleichsam geteilt und ein Teil in einem kleinen Vorbad angeordnet, dessen Temperatur auf die Badtemperatur beispielsweise mit einer maximalen Abweichung von  $\pm 0,3$  K regelbar ist. Es können dann Proben verarbeitet  
20   werden, deren Temperatur bis in den Bereich von 4 K von der Badtemperatur abweichen können. Beim Austritt aus diesem Vorbad hat die Probe fast ihre gesamte überschüssige Energie abgegeben und wird im zweiten Teil des Wärmetauschers im Wasserbad ohne nennenswerten Energiefluss präzise auf die Badtemperatur angeglichen. Die Anforderungen an den Regler sind leicht  
25   zu erfüllen. Das Vorbad weist ein Kühlelement mit einem niedrigen Wärmewiderstand auf, da es nicht besonders gut von der Umgebung isoliert sein muss. Bei der geringen geforderten Regelgenauigkeit und der geringen erforderlichen Leistung kann das Kühlelement durch Stromumkehr auch zum Heizen verwendet werden.

30

Zur weiteren Verbesserung des bekannten Verfahrens dient weiterhin eine Erfindungsausgestaltung, nach der der Messablauf automatisch und computer-

gestützt abläuft und der Salzgehalt der Flüssigkeitsprobe aus den gemessenen Werten für Temperatur und Leitfähigkeit nach der UNESCO-Formel berechnet wird. Der zeitliche Messablauf wird dadurch wesentlich stärker vom Gerät selbst bestimmt und damit regelmäßiger, was der Qualität der Messungen zugute kommt. Bedienfehler der Geräte und im Messablauf können weitgehend vermieden werden. Die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse wird verbessert. Eine ökonomischere Ausnutzung der erforderlichen Geräte im Dauerbetrieb ist möglich, da von der Überwachung und Bedienung weniger konzentrierte Aufmerksamkeit gefordert wird.

Eine wichtige Größe im Zusammenhang mit der Wärmestrombilanz des Wasserbades ist der Wärmeeintrag durch die Probe selbst. Beim bekannten AS 8400 erfolgt keine Vortemperierung und das Volumen der Messzelle beträgt ungefähr 15 ml. Bei einem kontinuierlichen Messablauf mit ständig neuen Messzellenfüllungen treten entsprechende Störungen der Wasserbadtemperatur und dadurch längere Ausregelzeiten auf. Deshalb ist es besser, wenn, wie in einer anderen Fortführung der erfindungsgemäßen Vorrichtung beschrieben, die Messzelle ein Volumen im Bereich von 2 ml und Streifenelektroden aufweist. Ein derartig geringes Volumen lässt wegen des geringen Volumenverhältnisses zum Wasserbad eine größere Temperaturdifferenz zu diesem zu. Das bedeutet eine weitere Vereinfachung der Vortemperierung der Probe und eine Verbesserung der Verfahrensschnelligkeit. Anstelle der bekannten Glasabzweige in der Messzelle für die Elektroden werden hier einfache Streifenelektroden verwendet, die mit Platinpaste aufgebracht und eingebrannt wurden.

Die Umsetzung der Möglichkeit einer Vortemperierung der Probe beim erfindungsgemäßen Verfahren kann nach einer nächsten Ausgestaltung der Erfindung so realisiert sein, dass ein separates regelbares Vorbad mit einem Wärmetauscher zur Temperierung der Flüssigkeitsprobe vorgesehen ist. Ein solches Vorbad, beispielsweise mit einem Volumen von 0,5 l, ist ganz einfach aufgebaut und kann ohne weiteres in den LRM integriert werden. Die Kühlung

erfolgt in der bekannten Weise insbesondere durch ein Peltierelement. Die Heizung kann durch Stromumkehr ebenfalls mit dem Kühlelement erfolgen, sodass der Wärmetauscher sowohl zum Kühlen als auch zum Heizen eingesetzt werden kann.

5

- Zu Beginn und Ende der Messreihe, mindestens jedoch zweimal am Tag, wird das bekannte AS 8400 standardisiert. Dazu wird eine Standard-Seewasser-Ampulle geschüttelt, geöffnet und an den Probenansaugschlauch gebracht. Jetzt wird mittels einer Peristaltikpumpe die Messzelle gefüllt. Durch ein
- 10 Fenster kann die Messzelle beobachtet werden, um störende Luftblasen zu verhindern und um die Pumpe abschalten zu können, bevor das Probenwasser die Entlüftungskapillaren erreicht und sie verstopft. Zum Entleeren der Messzelle verschließt man mit dem Finger ein Luftloch in der Frontplatte, durch das Druckluft aus der Messzelle entweicht. Dadurch wird ein höherer Luftdruck
- 15 über dem Probenwasser in der Messzelle aufgebaut, der das Probenwasser aus der Zelle durch einen Siphon drückt und damit die Messzelle leert. Die Peristaltikpumpe bleibt aber noch mit Standard-Seewasser gefüllt. Dieses Füllen und Entleeren wird zum Spülen der Zelle mehrfach wiederholt.
- 20 Entsprechend einer nächsten Ausgestaltung ist dagegen bei dem LRM zur Durchführung von Standardkalibrierungen und Messungen ein Vierwegeventil mit Zugängen zu einer Ampulle mit Standardseewasser, zu einer Flasche mit Probenwasser sowie zu einer Reinigungswasser- und einer Luftleitung vorgesehen. Mit einem derartigen Vierwegeventil kann einfach zwischen den
- 25 anstehenden Medien gewählt werden. Die Messzellenentlüftung erfolgt durch eine gegen Verstopfen unempfindlichere Kapillare, die Zelle kann durch die einfache Ansteuerbarkeit des Vierwegeventils automatisch befüllt werden. Zum Austreiben der Probenflüssigkeit nach der Messung ist es nach einer weiteren Ausgestaltung vorteilhaft, wenn eine Membranpumpe vorgesehen ist. Von
- 30 der Membranpumpe, die sehr klein dimensioniert sein kann, wird nur dann Druckluft erzeugt, wenn die Zellenentlüftung über ein einfaches Zweiwegeventil mit der Membranpumpe verbunden ist. Durch die Trennung der Luftströme

muss Druckluft also nur solange erzeugt werden, wie sie benötigt wird. Beim Probenwechsel während des Spülens wird das ganze System einschließlich der Pumpe entleert, dadurch wird das Probenwasser gründlicher ausgetauscht und Messfehler werden verringert.

5

Die Verwendung einer Peristaltikpumpe erfordert bisher eine Sichtkontrolle des Füllungszustandes der Messzelle. Ein wichtiger Schritt zur Automatisierung der Messungen stellt aber eine automatische Befüllung mit einer Flüssigkeitsmenge dar, die die Messzelle sicher füllt. Deswegen ist es vorteilhaft, wenn  
10 nach einer weiteren Erfindungsausgestaltung zum Befüllen der Messzelle eine Dosierpumpe vorgesehen ist, die nicht direkt beobachtet werden muss. Hierbei kann es sich jedoch auch um eine Peristaltikpumpe handeln, da die Entlüftung beim LRM nicht mehr so empfindlich ist wie beim bekannten AS 8400, sodass auch ein leichtes Überfüllen der Messzelle nicht schadet. Der Einsatz eines  
15 optischen Füllstandsfühlers ist ebenfalls möglich.

Als weitere Verbesserungen können bei dem erfindungsgemäßen LRM verschiedene Maßnahmen realisiert sein, insbesondere, dass ein PC zur Wasserbadregelung, Messablaufsteuerung und Ergebnisspeicherung vorgesehen ist, dass die Leitfähigkeitsmessung der Flüssigkeitsprobe an einer  
20 vollautomatisch selbstabgleichenden Präzisionsbrücke erfolgt und dass eine Anzeige für die Erfüllung der Messbedingungen vorgesehen ist. Bei dem bekannten AS 8400 erfolgen die Einstell-, Abgleich und Standardisierungsvorgänge manuell über entsprechende Vorrichtungen, Knöpfe und  
25 Potentiometer. Das LRM besitzt keine Potentiometer. Es wird lediglich einmal der sogenannte „K<sub>15</sub>-Wert“ der Standard-Seewasser-Ampulle eingegeben und drei genügend übereinstimmende Messungen der Leitfähigkeit des Standard-Seewassers vorgenommen. Dabei bezeichnet der K<sub>15</sub>-Wert das Leitfähigkeitsverhältnis bei 15°C und Normaldruck, bezogen auf eine bestimmte  
30 Kaliumchloridlösung als primäres Normal, deren Konzentration so festgelegt wurde, dass sie die gleiche Leitfähigkeit wie Standardseewasser bei 15°C hat. Der Brückenabgleich erfolgt an allen Stellen automatisch. Der Salzgehalt wird

aus der im Wasserbad gemessenen Temperatur, deren Äquivalenz mit der Proben-  
 temperatur vorausgesetzt wird, und der Leitfähigkeit nach der  
 UNESCO-Formel berechnet. Beim Standardisieren wird der Formfaktor der  
 Messzelle zusammen mit einem möglichen Kalibrierfehler des Präzisions-  
 5 thermometers bestimmt. Der zeitliche Messablauf wird gegenüber dem  
 bekannten Gerät wesentlich stärker vom Gerät selbst bestimmt und damit  
 regelmäßiger, was der Qualität der Messungen zugute kommt. Die Standard-  
 Seewasser-Ampulle verbleibt am Gerät, der Probenschlauch wird nicht  
 gewechselt und kann das Standard-Seewasser nicht verschmutzen. Ein zum  
 10 Messen ungeeigneter Betriebszustand, beispielsweise eine zu große  
 Temperaturdrift im Wasserbad, wird bei dem erfindungsgemäßen LRM auf  
 einer entsprechenden Anzeige angezeigt. Insgesamt gesehen kann das LRM  
 fast vollständig aus marktgängigen Komponenten zusammengestellt werden,  
 was als besonders kostengünstig und wartungsfreundlich anzusehen ist.

15

## Erläuterungen zu den Grundlagen bei der Erfindung, Zahlenbeispiele

### I ) Nachweis der Äquivalenzannahme zwischen Proben- und Wasserbad- 20 temperatur

Die Wasserbadtemperatur ändert sich mit

$$(1) \quad \frac{dT_B}{dt} = \frac{1}{C_B} P_B$$

25	mit	$C_B$	→ Wärmekapazität
		$P_B$	→ resultierender Wärmefluss
		$T_B$	→ Wasserbad-Temperatur

Das Zeitverhalten der Wasserbadtemperatur bei konstanter, aber nicht ganz  
 30 ausgeglichener Bilanz des Wärmeflusses ist

$$(2) \quad T_B = \alpha t + T_0$$

mit  $\alpha = \frac{dT_B}{dt}$  → zeitliche Änderung der Badtemperatur: Drift  
 $T_0$  → Badtemperatur zur Zeit  $t_0$

- 5 Voraussetzung für die Äquivalenzrechnung ist, dass das Zeitverhalten der Messzelle und des Thermometers als Differentialgleichung erster Ordnung dargestellt werden kann

$$(3) \quad T_M = \tau_M \frac{dT_M}{dt} = \alpha t + T_0$$

- 10 mit  $\tau_M = R_T \cdot C_T$  → Zeitkonstante des Thermometers  
 $T_M$  → gemessene Temperatur  
 mit  $R_T$  → thermischer Widerstand Wasserbad – Thermometer  
 $C_T$  → Wärmekapazität des Thermometers

- 15 Die Lösung der Differentialgleichung unter Hinzufügung eines Terms für den Kalibrierfehler lautet

$$(4) \quad T_M = T_0 + \alpha t - \alpha \tau_M \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau_M}} \right) + \Delta T_M$$

mit  $\Delta T_M$  → Kalibrierfehler

20

Für Zeiten  $t \gg \tau_M$  ist  $T_M = T_B - \alpha \tau_M$

Die größte Abweichung zwischen Thermometeranzeige und Temperatur der Messzelle ist

25 (5)  $T_M - T_{MC} = \alpha(\tau_M - \tau_{MC}) + \Delta T_M$

mit  $T_{MC}$  → Temperatur der Messzelle  
 $\tau_{MC}$  → Zeitkonstante der Messzelle

Der zeitliche Verlauf der Differenz der Temperaturen zwischen Thermometer und Messzelle ist

$$(6) \quad T_M - T_{MC} = \alpha \left[ \tau_M \left( 1 - e^{-\frac{t_1}{\tau_M}} \right) - \tau_{MC} \left( 1 - e^{-\frac{t_1}{\tau_{MC}}} \right) \right] + \Delta T_M$$

5 mit  $t_1 \rightarrow$  Messzeitpunkt 1

Der Klammerausdruck ist immer zwischen 0 und 1.

Der Anstieg der Wasserbadtemperatur sei angenommen mit gerade

$$\alpha_{\max} = \frac{\alpha}{1 - e^{-\frac{t_1}{\tau_M}}}$$

10 mit einem Nenner immer  $\leq 1$  folgt  $\alpha_{\max} \geq \alpha$

und eingesetzt in (6)

$$(7) \quad T_M - T_{MC} = \alpha_{\max} \left[ \tau_M - \tau_{MC} \frac{1 - e^{-\frac{t_1}{\tau_{MC}}}}{1 - e^{-\frac{t_1}{\tau_M}}} \right] + \Delta T_M$$

15 Da die Zeitkonstante der Messzelle etwa um den Faktor 100 größer ist als die des Thermometers, ist mit  $\tau_{MC} > \tau_M$  der Nenner des Bruchs immer kleiner als der Zähler, sodass die Temperaturdifferenz immer unter der höchstzulässigen Grenze aus (5) bleibt. Die Äquivalenzvoraussetzung der Temperaturen zwischen Probe und Wasserbad ist damit nachgewiesen.

20

Die Wasserbadtemperatur ist in dem Beispiel schneller gestiegen als mit  $\alpha_{\max}$  vereinbart, aber die Anzeige des schnelleren Thermometers übersteigt diesen Grenzwert zunächst nicht, die Messung mit der langsameren Messzelle wird also nicht gestört. Erst wenn dieser Zustand länger andauert, wird das  
25 Thermometer und schließlich auch die Messzelle einen unzulässigen Temperaturanstieg verzeichnen. Bei Umkehrung der Driftverhältnisse muss

natürlich nach Wiederherstellung der zulässigen Bedingungen bei der Anzeige des Thermometers noch eine definierbare Zeit bis zur Wiederherstellung der Messbedingungen an der Messzelle gewartet werden. Die Feststellung der Einhaltung der Messbedingungen obliegt bei der automatischen Messung dem  
 5 steuernden Rechner.

## II) Schleppfehler, Temperaturdrift

Ein Anstieg der Wasserbadtemperatur  $\vartheta_B$  unter Einfluss einer zeitlich  
 10 konstanten eingepprägten GröÙe verläuft zeitlinear (analog zu kapazitiven Schaltkreisen mit den eingepprägten GröÙen Strom und Spannung). Die Zeitkonstante des Messaufnehmers (0,1s) ist in der Regel sehr klein und kann gegenüber einer Zeitkonstanten  $\tau$  der Messzelle, die beim AS 8400 im Bereich von 28 s liegt, vernachlässigt werden, selbst wenn z.B. nur alle 2 s ein  
 15 Messwert aufgenommen wird. Die Zeitkonstante  $\tau$  bezeichnet das Produkt aus Wärmewiderstand des Glaskörpers der Messzelle und der Wärmekapazität der eingefüllten Probe. Sie ist als Zeitverzögerung das Maß für die größte erlaubte Zeitdistanz zwischen dem Befüllen der Messzelle und der ersten Temperaturmessung eine Eigenschaft der gefüllten Messzelle und wird beim  
 20 Bau des Geräts einmal experimentell bestimmt.

Der Schleppfehler errechnet sich aus :

$$\Delta\vartheta = (d\vartheta_B / dt) \cdot \tau$$

25

Daraus kann die Temperaturdrift abgeleitet werden zu :

$$\alpha = d\vartheta_B / dt = \Delta\vartheta / \tau$$

Gibt man nach den oben genannten Voraussetzungen einen maximal  
 30 zulässigen Schleppfehler  $\Delta\vartheta_{\max} = 0,3 \text{ mK}$  bei einer Zeitkonstanten  $\tau = 28 \text{ s}$  der Messzelle vor, ergibt sich aus der zweiten Gleichung damit eine maximal

erlaubte Drift  $\alpha_{\max} = \Delta\vartheta_{\max} / \tau = 10 \mu\text{K/s}$ . Hierbei handelt es sich um eine Betragsangabe, die sowohl für positive als auch für negative Temperaturveränderungen gilt. Eine maximal erlaubte Temperaturdrift  $\alpha_{\max}$  von  $10 \mu\text{K/s}$  der Wasserbadtemperatur  $\vartheta_B$  ist also bei diesen als Beispiel angenommenen Vorgaben tolerabel und führt nicht zu einem Regelausgleich. Wenn die Temperaturdrift  $\alpha$  nur kurze Zeit anhält, würde der Schleppfehler  $\Delta\vartheta$  natürlich kleiner als  $0,3 \text{ mK}$  bleiben. Bei beispielsweise einem maximal zulässigen Schleppfehler  $\Delta\vartheta_{\max}$  von  $0,1 \text{ mK}$  und einer Zeitkonstante  $\tau$  von  $15 \text{ s}$  ergibt sich für die maximal erlaubte Temperaturdrift  $\alpha_{\max}$  ein Wert von ungefähr  $7 \mu\text{K/s}$ .

Nach einer Zeit  $t_V$  nach dem Befüllen der Messzelle mit der zum Temperaturangleich vortemperierten Flüssigkeitsprobe wird deren Leitfähigkeit gemessen. Ist in dieser Zeit die Badtemperatur  $\vartheta_B$  mit der maximal erlaubten Drift  $\alpha_{\max}$  gestiegen, so herrscht zwischen Bad- und Proben temperatur zur Zeit der Messung ein Schleppfehler von

$$\Delta\vartheta_V = \alpha_{\max} \cdot t_V.$$

Damit ergibt sich in Fortführung des zuerst genannten Zahlenbeispiels als maximales Zeitintervall  $t_{V\max} = \Delta\vartheta_{\max} / \alpha_{\max}$  zwischen Befüllen und Messen eine Zeit von  $30 \text{ s}$ , die jedoch leicht eingehalten werden kann. Der durch diese Zeitverzögerung hervorgerufene Fehler addiert sich nicht zum aktuellen Schleppfehler, er sollte aber kleiner als der maximal zulässige Schleppfehler veranschlagt werden.

### III) Wärmeströme

Bei den dem Wasserbad zu- und abfließenden Wärmeströmen handelt es sich im einzelnen um

- den Wärmestrom  $P_K$ , der durch die Kühlung aus dem Wasserbad gepumpt wird,
- den Wärmestrom  $P_H$ , der durch die Heizung in das Wasserbad eingebracht wird,
- 5 • den Wärmestrom  $P_I$ , der durch die über dem Wärmewiderstand der Wasserbadisolierung anliegende Temperaturdifferenz zwischen der Umgebung und dem Wasserbad erzeugt wird, mit  $P_I = (\vartheta_B - \vartheta_L) / R_{WI}$ ,
- den Wärmestrom  $P_R$ , der durch das Umrühren in das Wasserbad eingebracht wird,
- 10 • den Wärmestrom  $P_P$ , der von der Probe, die kontinuierlich neu in die Messzelle einfüllbar ist, in das Wasserbad eingebracht wird, wenn ihre Temperatur von der Wasserbadtemperatur abweicht, mit  $P_P = C_w V/t (\vartheta_P - \vartheta_B)$  ( $V/t$  = mittlerer Volumenstrom bei der Einfüllung),
- den Wärmestrom  $P_M$ , der durch die elektrische Leistung der Messfühler in
- 15 das Wasserbad eingebracht wird, und
- den Wärmestrom  $P_B$ , der durch eine Beleuchtung in das Wasserbad eingebracht wird. Dieser kann in der Regel vernachlässigt werden.

Eine möglichst gute Abdeckung des Bades nach oben hin sorgt dafür, dass

20 kein zusätzlich zu berücksichtigender Wärmestrom durch Verdunstung oder Kondensation der Raumluftfeuchte auftritt. Die Kühlleistung  $P_K$  wird als konstant bei konstantem Strom durch das Kühlelement angenommen, obwohl sein Wärmepumpvermögen auch etwas von der Temperaturdifferenz zwischen warmer und kalter Seite abhängt. Der Wärmestrom durch die Isolierung des

25 Badgefäßes  $P_I$  ist der Temperaturdifferenz zwischen dem Inneren und der Umgebung proportional und zählt damit zu den variablen Größen, ebenso wie die Wärme, die von Proben mit abweichender Temperatur in das Bad getragen werden. Diese wird zu einem pulsierenden Wärmestrom durch regelmäßiges erneutes Füllen der Messzelle mit dem mittleren Volumenstrom  $V/t$ . Die

30 elektrische Leistung, die durch die Messfühler in das Bad gebracht wird, ist für seine Temperatur zu vernachlässigen.

In Analogie zum Ohmschen Gesetz beschreibt ein Wärmewiderstandsgesetz die Temperaturdifferenz  $\Delta\vartheta$  über einen Wärmewiderstandes  $R_T$ , durch den ein Wärmestrom  $P_W$  fließt, zu :

5 
$$\Delta\vartheta = R_T \cdot P_W$$

Fließt ein Wärmestrom  $P_W$  in einen Körper mit der Wärmekapazität  $C_W$ , so ändert sich dessen Temperatur  $\vartheta$  gemäß :

10 
$$d\vartheta/dt = P_W/C_W$$

Hiermit verändert die Summe der genannten Wärmeströme die Wasserbadtemperatur zu :

$$d\vartheta_B/dt = 1/C_W (P_K + P_H + P_I + P_R + P_P + P_M)$$

15 **IV) Wärmewiderstand**

Der Wärmewiderstand für ein Peltierelement der Größe 40 mm x 40 mm kommt über 1 K/W nicht hinaus. Die Wandisolierung habe jetzt eine Widerstand von 1,5 K/W, der Gesamtwiderstand liegt also bei 0,6 K/W und  
20 kann durch eine noch so gute Wandisolierung nur auf 1 K/W gesteigert werden. Dagegen erhöht die Isolierung des Peltierelements auf der Badseite durch eine 3 mm starke PVC-Platte der Größe 40 mm x 80 mm seinen Wärmewiderstand auf 7 K/W. Die Raumseite wird aber weiterhin durch einen großen Kühlkörper und intensiven Lüfter so gut wie möglich auf Raumtempe-  
25 ratur gehalten. Jetzt beträgt der Gesamtwärmewiderstand 1,2 K/W. Diese zusätzliche Isolierung des Peltierelements beschränkt allerdings den aus dem Bad pumpbaren Wärmestrom auf etwa 5 W, weil die Temperaturdifferenz über der Isolationsplatte  $6 \text{ K/W} \cdot 5 \text{ W} = 30 \text{ K}$  beträgt. Wenn im Bad eine Temperatur von 20 °C herrscht, befindet sich die kalte Seite des Peltierelements auf  
30 -10 °C, während sich seine warme Seite, bedingt durch den Wärmewiderstand des Kühlkörpers, auf etwa 25 °C befindet. Um bei einer Temperaturdifferenz von 35 K noch einen Wärmestrom von 5 W pumpen zu können, ist daher

gegebenenfalls ein Parallelbetrieb von zwei oder mehreren Peltierelementen erforderlich.

- 5    **Ausbildungsformen der Erfindung** zum weiterführenden Verständnis des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Bestimmung des Salzgehaltes von Flüssigkeiten und einer Vorrichtung zur Verfahrensdurchführung werden nachfolgend anhand der schematischen Figuren näher erläutert.

Dabei zeigt :

10

- Figur 1**            ein Flussdiagramm für das erfindungsgemäße Verfahren,  
**Figur 2**            ein Energieschema für eine Störgrößenausregelung mit dem  
jetzt verwendeten Regelparameter „Temperaturdrift“ und zum  
Vergleich mit dem bekannten Regelparameter „Temperatur“  
15                    und  
**Figur 3**            ein Blockschema für eine Vorrichtung zur Durchführung des  
erfindungsgemäßen Verfahrens.

In **Figur 1** sind die für das erfindungsgemäße Verfahren typischen Schritte in  
20    einem Wirkfluss dargestellt. Zunächst wird mit Standard-Seewasser **SSW** mit dem  $K_{15}$ -Wert eine Standard-Kalibrierung durchgeführt. Der Kalibrierdurchlauf entspricht in seinem Ablauf dem unten beschriebenen eigentlichen Messdurchlauf. Haben drei Messungen des Salzgehaltes **S** hintereinander den gleichen Wert  $S_{S1} = S_{S2} = S_{S3}$ , dann ist der Kalibriervorgang erfolgreich  
25    abgeschlossen. Der Brückenabgleich erfolgt selbsttätig. Eine Statusmeldung und das Ergebnis werden an einen **PC** weitergegeben. Gleichzeitig wird beim Kalibrieren der Formfaktor **FF** der Messzelle **MC** und ein gegebenenfalls vorhandener Kalibrierfehler **KF** eines verwendeten Thermometers implizit berücksichtigt. Solange die Messfehler klein sind, ist ihre Zusammenfassung in  
30    einem Formfaktor zulässig.

Im anschließenden Messdurchlauf wird eine **PROBE** zunächst durch ein heiz- und kühlbares Vorbad **PB** zur Anpassung der Proben temperatur  $\vartheta_P$  an die Badtemperatur  $\vartheta_B$  und danach in eine Messzelle **MC** geleitet, die in einem größeren Wasserbad **WB** angeordnet ist. In der Messzelle **MC** wird die elektrische Leitfähigkeit  $\kappa$  gemessen und der Wert dem **PC** zugeleitet. Danach wird die Messzelle **MC** über Druckluft geleert, mit destilliertem Wasser gereinigt und mit einer neuen **PROBE** befüllt. Die Verteilung der einzelnen Stoffflüsse erfolgt über ein vom **PC** steuerbares Vierwegeventil **FV**. Der Messdurchlauf kann ständig wiederholt werden. In bestimmten Zeitabständen wird automatisch ein erneuter Kalibrierungsvorgang eingeschoben.

Während der Messung der elektrischen Leitfähigkeit  $\kappa$  wird ständig die Badtemperatur  $\vartheta_B$  gemessen und daraus vom **PC** unter Berücksichtigung der Zeit  $t$  zwischen zwei Messungen eine Temperaturdrift  $\alpha$  berechnet. Dabei wird zulässig vorausgesetzt, dass die Badtemperatur  $\vartheta_B$  mit der Proben temperatur  $\vartheta_P$  in der Messzelle **MC** bis auf einen beliebig klein vorgebbaren Schleppfehler  $\Delta\vartheta$  übereinstimmt. Der Betrag der Temperaturdrift  $\alpha$  muss unterhalb eines vorgegebenen erlaubten Maximalwerts  $\alpha_{\max}$  liegen, um keinen Regelausgleich hervorzurufen. Kurz vor Erreichen des erlaubten Maximalwerts  $\alpha_{\max}$  der Temperaturdrift wird automatisch über einen Rührpropeller **Q** ein mittlerer Wärmestrom  $P_{Hm}$  (einschließlich der kinetischen Rührerleistung  $P_R$ ) zur Ausregelung des gesamten, das Wasserbad beeinflussenden Wärmestroms  $P_{\text{ges}}$  einschließlich des Wärmestroms aus der Umgebung  $P_i$  und einer Kühlleistung  $P_K$  bis auf einen Restwärmestrom  $P_{\text{rest}}$  verändert. Der Restwärmestrom  $P_{\text{rest}}$  darf einen vorgegebenen, maximalen Restwärmestrom  $P_{\text{restmax}}$  nicht überschreiten. Ansonsten greift die Regelung ein.

Der Regelparameter ist also die Temperaturdrift  $\alpha$ , die in Bezug zu der vorgegebenen maximal erlaubten Temperaturdrift  $\alpha_{\max}$  gesetzt wird. Die maximal erlaubte Temperaturdrift  $\alpha_{\max}$  berechnet sich als Quotient aus dem vorgegebenen maximal zulässigen Schleppfehler  $\Delta\vartheta_{\max}$  zwischen Bad- und

Probentemperatur  $\vartheta_B$ ,  $\vartheta_P$  und der beim Bau der Messzelle **MC** ermittelten Zeitkonstanten  $\tau$  ( $\alpha_{\max} = \Delta\vartheta_{\max}/\tau$ ). Die Stellgröße im Regelkreis ist die Heizleistung  $P_H$ , die über den Rührpropeller **Q** in das Wasserbad **WB** eingebracht wird, und die Störgröße ist die Summe aller auftretenden  
5 Wärmeströme  $P_{\text{ges}}$ .

Aus den gemessenen Werten für die Temperatur  $\vartheta_B$  des Wasserbades **WB** und für die Leitfähigkeit  $\kappa$  der eingefüllten **PROBE** wird abschließend mit einem in der Ozeanographie gebräuchlichen Rechenprogramm nach der UNESCO-  
10 Formel der Salzgehalt **S** der **PROBE** berechnet. Der berechnete Wert und Störungen im Verfahrensablauf werden optisch angezeigt.

Der **Figur 2** ist ein zum jeweiligen Regelvorgang gehöriges Energieschema zu entnehmen. Um die beim erfindungsgemäßen Verfahren mit dem **LRM**  
15 optimale Energiebilanz (in der Figur unten) zeigen zu können, ist zum Vergleich auch die Energiebilanz bei dem bekannten Verfahren mit dem **AS 8400** dargestellt (in der Figur oben). Über einer Zeitachse  $t$  sind die Wärmeströme in das Wasserbad und die Wärmeströme aus dem Wasserbad als Flächen bis zu Grenzkurven dargestellt. Zu Zeitpunkten  $t_{x1}$  und  $t_{x2}$  treten  
20 sprunghaft größere Störungen durch Wärmeflüsse  $P_I$  aus der Umgebung ein, die eine Ausregelung erforderlich machen. Beispielsweise tritt zum Zeitpunkt  $t_{x1}$  ein Mensch als Wärmequelle an das Wasserbad, zum Zeitpunkt  $t_{x2}$  wird eine Tür geöffnet und Wärme kann aus dem Raum entweichen. Bei beiden Regelverfahren ist die Kühlleistung immer konstant. Bei **AS 8400** ist auch die  
25 Rührerleistung  $P_R$  konstant und eine zusätzliche Heizleistung  $P_H$  tritt auf. Diese wird durch zweipunktgeregelte Heizlampen eingebracht. Beim **LRM** erfolgt die Ausregelung der Störung durch eine zur Rührerleistung  $P_R$  zusätzliche Heizleistung  $P_H$  durch die steuerbare Drehzahlregelung des Rührerquirls **Q**. Deutlich ist beim **AS 8400** der sägezahnartige Verlauf der  
30 Wasserbadtemperatur  $\vartheta_B$  zu erkennen, der darauf ausgerichtet ist, eine konstante Wasserbadtemperatur  $\vartheta_B$  als Regelparameter einzuhalten. Dagegen

zeigt die Wasserbadtemperatur  $\vartheta_B$  beim **LRM** einen weitgehend kontinuierlichen Verlauf. Sofern die Temperaturdrift  $\alpha$  ihren zulässigen Maximalwert nicht überschreitet ist eine weitere Anpassung der Rührerleistung  $P_R$  nicht erforderlich. Die bekannt aufwendige Konstanthaltung der Badtemperatur  $\vartheta_B$  entfällt beim **LRM**. Bei den eingetragenen Zeitpunkten für Kalibrierungen  $K_{t1}, K_{t7}$  und Messungen  $M_{t2}..M_{t6}$  ist deutlich zu sehen, wie sehr die Wasserbad- bzw. Proben temperatur  $\vartheta_B, \vartheta_P$  beim Stand der Technik von der implizit vorausgesetzten Temperatur abweichen kann, während sie beim erfindungsgemäßen Verfahren jedesmal bis auf den maximal zulässigen Schleppfehler  $\Delta\vartheta_{max}$  gemessen wird und direkt in die Formelberechnung des Salzgehaltes **S** eingeht. Die dadurch erreichte sehr viel höhere Messgenauigkeit ist offensichtlich.

In **Figur 3** ist ein Leitfähigkeits-Referenz-Messplatz **LRM** als bevorzugte Anordnung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt. Das **LRM** weist ein Wasserbad **WB** und ein separates Vorbad **PB** auf. Im Vorbad **PB**, das über ein Peltierelement **PE** sowohl heiz- als auch kühlbar ist, befindet sich ein Vorwärmetauscher **PWT** zum Temperaturangleich zwischen einer **PROBE**, die aus einer Probenflasche **B** entnommen wird (oder Standard-Seewasser **SSW** zur Kalibrierung aus einer Ampulle **A**), und dem Wasserbad **WB**. Im Wasserbad **WB** ist hinter einem Hauptwärmetauscher **WT** eine Messzelle **MC** angeordnet. Diese weist vier Streifenelektroden **SE** zur Messung der veränderlichen Strom- und Spannungsgrößen auf. Fast alle Stoffflüsse werden von einer Dosierpumpe **DP** gefördert und strömen über Schläuche **T** über ein Vierwegeventil **FV** als Verteiler. Zur Entleerung der Messzelle **MC** erforderliche Druckluft wird von einer Membranpumpe **MP** bedarfsweise erzeugt und über ein Zweiwegeventil **TV** in die Messzelle **MC** geschleust. In der Messzelle **MC** wird von einem **PC**, mit dem der gesamte Verfahrensablauf automatisch gesteuert wird, an einer nicht weiter dargestellten vollautomatisch selbstabgleichenden Präzisionsbrücke die elektrische Leitfähigkeit  $\kappa$  gemessen. Weiterhin sind im Wasserbad **WB** ein

Präzisionsthermometer **TM** zur Messung der Wasserbadtemperatur  $\vartheta_B$  und ein drehzahlregelbarer Rührpropeller **Q** mit einem Schiffsschraubenpropeller **SP** zur Regelung der Temperaturdrift  $\alpha$  über die mittlere eingebrachte Heizleistung  $P_{Hm}$  angeordnet. Im dargestellten Ausführungsbeispiel handelt es sich um das kommerziell erhältliche Thermometer „SBE3plus“ der Firma „Seabird“, das aufgrund seiner Stabilität weniger als 1 mK über ein Jahr driftet und die gestellten Anforderungen problemlos bewältigt. Der Rührpropeller **Q** hat einen außerhalb des Wasserbades angeordneten Elektromotor **EM** und arbeitet gegen ein beständig kühlendes Peltierelement **PE**, das zur Erhöhung des Wärmewiderstandes **R** ebenso wie das Wasserbad **WB** mit einer Isolierung **I** versehen ist.

Im gewählten Ausführungsbeispiel hat der Rührpropeller **Q** einen Leistungsbereich zwischen 3 W und 5 W und damit einen Arbeitspunkt bei 4 W. Unter Berücksichtigung der Beziehung zwischen Temperatur und Wärmestrom ( $d\vartheta/dt = P/C_W$ ) und der vorgegebenen Grenz- und Materialwerte kann dann die Wärmestrombilanz mit  $\pm 1$  W ausgeglichen werden. Wenn man 0,5 W für den Probenwärmestrom  $P_P$  reserviert, darf die Umgebungstemperatur  $\vartheta_L$  jetzt 1 K von der Wasserbadtemperatur  $\vartheta_B$  abweichen, ohne dass die Temperaturdrift  $\alpha$  unzulässig hohe Werte annimmt. Bei diesen Werten ergibt sich ein Gesamtwärmewiderstand von 2 K/W. Wenn die Isolierung **I** von Peltierelement **PE** und Wärmetauscher **WT** einen Widerstand von 7 K/W hat, wird für die Badisolierung ein Widerstand von 2,8 K/W gefordert. Dazu muss gegebenenfalls der Widerstandswert entsprechend erhöht werden.

Aus der oben genannten Beziehung kann unter Vorgabe der maximal zulässigen Temperaturdrift  $\alpha_{\max} = d\vartheta/dt$  und Kenntnis der resultierenden Wärmekapazität  $C_{WB}$  des Wasserbades **WB** ( $V_W \cdot C_{WS}$ ) der tolerierbare Restfehler des auszubalancierenden Wärmestroms  $P_{\text{rest}}$  errechnet werden. Beispielsweise ergibt sich für in  $\alpha_{\max} = 7 \mu\text{K/s}$  und ein  $C_{WB} = 67 \cdot 10^3 \text{ Ws/K}$  für ein Wasserbad mit  $V_W = 16 \text{ l}$  Volumen bei einem spezifisch n  $C_{WS}$ -Wert für

Wasser von  $4,2 \cdot 10^3 \text{ Ws/(1K)}$  eine Leistung  $P_{\text{rest}} = 0,47 \text{ W}$ . Bei einem verbesserten Wärmewiderstand  $R_{\text{Wl}} = 1,2 \text{ K/W}$  des Wasserbades kann gemäß der Beziehung  $\Delta\vartheta = R \cdot P$  jetzt die Umgebungstemperatur  $\vartheta_L$  um  $0,56 \text{ K}$  von der Badtemperatur  $\vartheta_B$  abweichen, ohne dass die Regelung eingreifen müsste.

### Formel- und Bezugszeichenliste

10	<b>A</b>	Ampulle
	<b>B</b>	Probenflasche
	<b>C<sub>WB</sub></b>	Wärmekapazität des Wasserbades
	<b>C<sub>W</sub></b>	Wärmekapazität
	<b>C<sub>Ws</sub></b>	spezifische Wärmekapazität
15	<b>DP</b>	Dosierpumpe
	<b>EM</b>	Elektromotor
	<b>FF</b>	Formfaktor
	<b>I</b>	Isolierung
	<b>K<sub>15</sub></b>	Standard-Wert
20	<b>KF</b>	Kalibrierfehler
	<b>K<sub>t1/2</sub></b>	Kalibrierzeitpunkte
	<b>LRM</b>	Leitfähigkeits-Referenz-Messplatz
	<b>M<sub>t2..6</sub></b>	Messzeitpunkte
	<b>MC</b>	Messzelle
25	<b>MP</b>	Membranpumpe
	<b>PB</b>	Vorbad
	<b>PC</b>	Personal Computer
	<b>PE</b>	Peltierelement
	<b>P<sub>ges</sub></b>	gesamter Wärmestrom
30	<b>P<sub>H</sub></b>	Heizleistung
	<b>P<sub>Hm</sub></b>	mittlerer Heizwärmestrom

	<b>P<sub>I</sub></b>	Wärmestrom aus der Umgebung
	<b>P<sub>K</sub></b>	Kühlleistung
	<b>P<sub>P</sub></b>	Wärmestrom durch die Probe
	<b>P<sub>R</sub></b>	kinetische Rührleistung
5	<b>P<sub>rest</sub></b>	Restwärmestrom
	<b>P<sub>restmax</sub></b>	maximaler Restwärmestrom
	<b>P<sub>w</sub></b>	Wärmestrom
	<b>PROBE</b>	Flüssigkeitsprobe
	<b>PWT</b>	Vorwärmetauscher
10	<b>Q</b>	Rührpropeller
	<b>R</b>	Wärmewiderstand
	<b>S</b>	Salzgehalt
	<b>S<sub>S1,S2,S3</sub></b>	Einzelmessung
	<b>SE</b>	Streifenelektrode
15	<b>SP</b>	Schiffsschraubenpropeller
	<b>SSW</b>	Standard-Seewasser
	<b>t</b>	Zeit
	<b>T</b>	Schlauch
	<b>TM</b>	Thermometer
20	<b>t<sub>v</sub></b>	Zeitintervall Füllen/Messen
	<b>TV</b>	Zweiwegeventil
	<b>FV</b>	Vierwegeventil
	<b>WB</b>	Wasserbad
	<b>WT</b>	Wärmetauscher
25		
	<b>θ<sub>P</sub></b>	Probentemperatur
	<b>θ<sub>B</sub></b>	Badtemperatur
	<b>Δθ<sub>max</sub></b>	maximal zulässiger Messfehler
30	<b>α</b>	Temperaturdrift
	<b>α<sub>max</sub></b>	maximal erlaubte Temperaturdrift

$\kappa$	elektrische Leitfähigkeit
$\tau$	Zeitkonstante der Messzelle

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Bestimmung des Salzgehaltes von Flüssigkeiten durch standardkalibrierte Messungen der elektrischen Leitfähigkeit einer temperierten Flüssigkeitsprobe in einer Messzelle, die in einem beständig gekühlten und mechanisch gerührten sowie heizbaren und nach außen isolierten Wasserbad angeordnet ist, unter regelparametrischer Berücksichtigung der thermischen Verhältnisse im Wasserbad,
- dadurch gekennzeichnet, dass**
- die aktuelle Wasserbadtemperatur ( $\vartheta_B$ ) als Äquivalent für die Proben-temperatur ( $\vartheta_P$ ) mit einer hohen Wiederholgenauigkeit gemessen wird unter Einbeziehung eines von der geforderten Genauigkeit bei der Salzgehaltsbestimmung (S) festgelegten maximal zulässigen Schleppfehlers ( $\Delta\vartheta_{\max}$ ) zwischen Wasserbad- und Proben-temperatur ( $\vartheta_B, \vartheta_P$ ) und der Regelparameter für die Berücksichtigung der thermischen Verhältnisse die aus den Temperaturmessungen ableitbare zeitliche Drift ( $\alpha = \Delta\vartheta_B/t$ ) der Wasserbadtemperatur ( $\vartheta_B$ ) ist, deren erlaubter Maximalwert ( $\alpha_{\max}$ ) als Quotient ( $\alpha_{\max} = \Delta\vartheta_{\max}/\tau$ ) aus dem maximal zulässigen Schleppfehler ( $\Delta\vartheta_{\max}$ ) und einer Zeitkonstanten ( $\tau$ ) der Messzelle (MC) für einen Temperatenausgleich zwischen dem Messzelleninneren und dem Wasserbad (WB) definiert ist.

## 2. Messverfahren nach Anspruch 1,

### **dadurch gekennzeichnet, dass**

- der erlaubte Maximalwert der zeitlichen Drift ( $\alpha_{\max}$ ) der Wasserbadtemperatur ( $\vartheta_B$ ) durch einen verzögerungsarmen und schnellen regelbaren Ausgleich der dem Wasserbad (WB) zu- und abfließenden Wärmeströme ( $P_{\pm}$ ) in einem solchen Maße eingehalten wird, dass der resultierende Betrag des Restwärmeflusses ( $P_{\text{rest}}$ ) einen entsprechend vorgegebenen Maximalwert ( $P_{\text{restmax}}$ ) nicht übersteigt.

3. Messverfahren nach Anspruch 2,  
**dadurch gekennzeichnet, dass**  
die Wasserbadtemperatur ( $\vartheta_B$ ) mittels des resultierenden Restwärmeflusses  
( $P_{\text{rest}}$ ) ungefähr mit einer Abweichung von  $\pm 1\text{K}$  auf der mittleren  
5 Umgebungstemperatur gehalten wird.

4. Messverfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3,  
**dadurch gekennzeichnet, dass**  
der Energieeintrag in das Wasserbad (WB) durch das Rühren ( $P_R$ ) auch zu  
10 seiner schnellen und verzögerungsarmen, regelbaren Erwärmung ( $P_H$ )  
ausgenutzt wird.

5. Messverfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4,  
**dadurch gekennzeichnet, dass**  
15 der Wärmewiderstand ( $R$ ) der Außenisolierung ( $I$ ) des Wasserbades (WB)  
hoch ist.

6. Messverfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5,  
**dadurch gekennzeichnet, dass**  
20 der Wärmewiderstand ( $R$ ) der Wasserbadkühlung ( $PE$ ) auf der Badseite hoch  
ist.

7. Messverfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6,  
**dadurch gekennzeichnet, dass**  
25 die Temperatur der Flüssigkeitsprobe ( $\vartheta_P$ ) in einem getrennt geregelten Vorbad  
(PB) der Wasserbadtemperatur ( $\vartheta_B$ ) angeglichen wird.

8. Messverfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7,  
30 **dadurch gekennzeichnet, dass**

der Messablauf automatisch und computergestützt (PC) abläuft und der Salzgehalt (S) der Flüssigkeitsprobe (PROBE) aus den gemessenen Werten für Temperatur ( $\vartheta_B$ ) und Leitfähigkeit ( $\kappa$ ) nach der UNESCO-Formel berechnet wird.

5

9. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zur Bestimmung des Salzgehaltes von Flüssigkeiten durch standardkalibrierte Messungen der elektrischen Leitfähigkeit einer temperierten Flüssigkeitsprobe, die aus einer Probenflasche in eine Messzelle überführbar ist, die in einem Wasserbad angeordnet ist, das mit einem Kühl-, einem Rühr- und einem Heizelement sowie mit einem Wärmetauscher ausgerüstet ist und an seiner Wandung eine Außenisolierung aufweist, und einer Regeleinrichtung zur Berücksichtigung der thermischen Verhältnisse im Wasserbad nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 8 mit,

15

**dadurch gekennzeichnet, dass**

zur direkten Messung der aktuellen Wasserbadtemperatur ( $\Delta\vartheta_B$ ) ein Präzisionsthermometer (TM) im Wasserbad vorgesehen ist, das eine Langzeitstabilität von unter 1 mK pro Jahr und eine Zeitkonstante von unter 0,5 s aufweist.

20

10. Messvorrichtung nach Anspruch 9,

**dadurch gekennzeichnet, dass**

das Präzisionsthermometer (TM) mit temperaturabhängigen Halbleiterwiderständen ausgerüstet ist.

25

11. Messvorrichtung nach Anspruch 9 oder 10,

30

**dadurch gekennzeichnet, dass**

der zum Rühren und Heizen des Wasserbades (WB) vorgesehene Rührer als drehzahlsteuerbarer Rührpropeller (Q) mit einem schiffsschraubenähnlichen Rührblatt (SP) mit hohem hydrodynamischen Wirkungsgrad ausgebildet ist, der von einem stufenlos regelbaren und außerhalb des Wasserbades (WB) angeordneten Elektromotor (EM) antreibbar ist.

12. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der Wandung des Wasserbades (WB) mindestens ein Peltierelement (PE) angeordnet ist, das auf seiner Kühlseite im Wasserbad (WB) eine thermische Isolation (I) aufweist.

13. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Messzelle (MC) ein Volumen im Bereich von 2 ml und Streifenelektroden (SE) aufweist.

14. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein separates regelbares Vorbad (PB) mit einem Vorwärmetauscher (PWT) zur Temperierung der Flüssigkeitsprobe (PROBE) vorgesehen ist.

15. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Durchführung von Standardkalibrierungen und Messungen ein Vierwegeventil (FV) mit Zugängen zu einer Ampulle (A) mit Standardseewasser (SSW), zu einer Flasche (B) mit Probenwasser (PROBE) sowie zu einer Reinigungswasser- und einer Luftleitung (H<sub>2</sub>O, Air) vorgesehen ist.

16. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass**

zum Entleeren der Messzelle (MC) eine Membranpumpe (MP) vorgesehen ist.

**17. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 16,  
dadurch gekennzeichnet, dass**

5 zum Befüllen der Messzelle (MC) eine Dosierpumpe (DP) vorgesehen ist.

**18. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 17,  
dadurch gekennzeichnet, dass**

10 eine Recheneinheit (PC) zur Wasserbadregelung, Messablaufsteuerung und  
Ergebnisspeicherung vorgesehen ist.

**19. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 18,  
dadurch gekennzeichnet, dass**

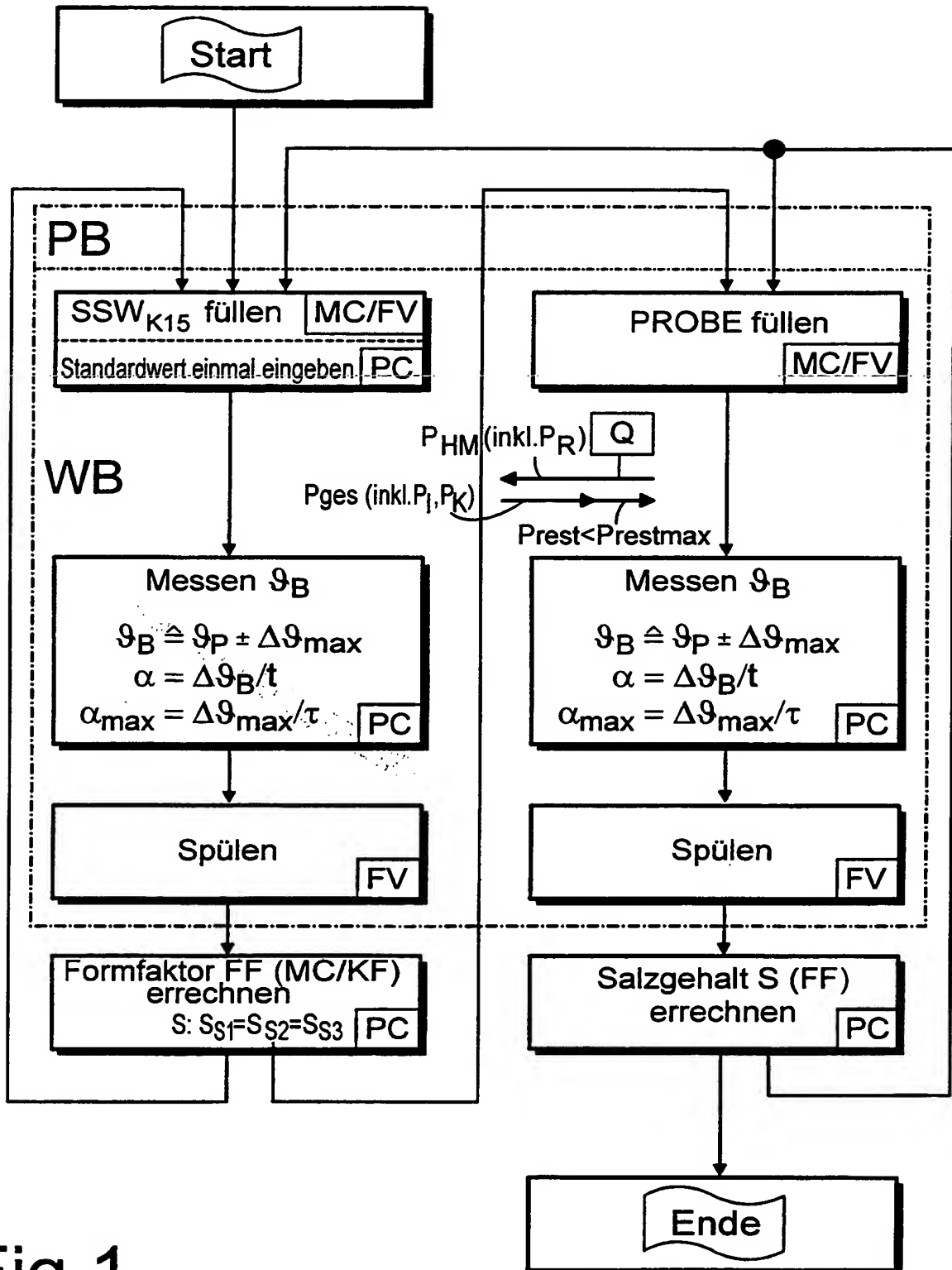
15 die Leitfähigkeitsmessung der Flüssigkeitsprobe (PROBE) an einer  
vollautomatisch selbstabgleichenden Präzisionsbrücke erfolgt.

**20. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 19,  
dadurch gekennzeichnet, dass**

eine Anzeige für die Erfüllung der Messbedingungen vorgesehen ist.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

1/3



# Fig. 1

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

2/3

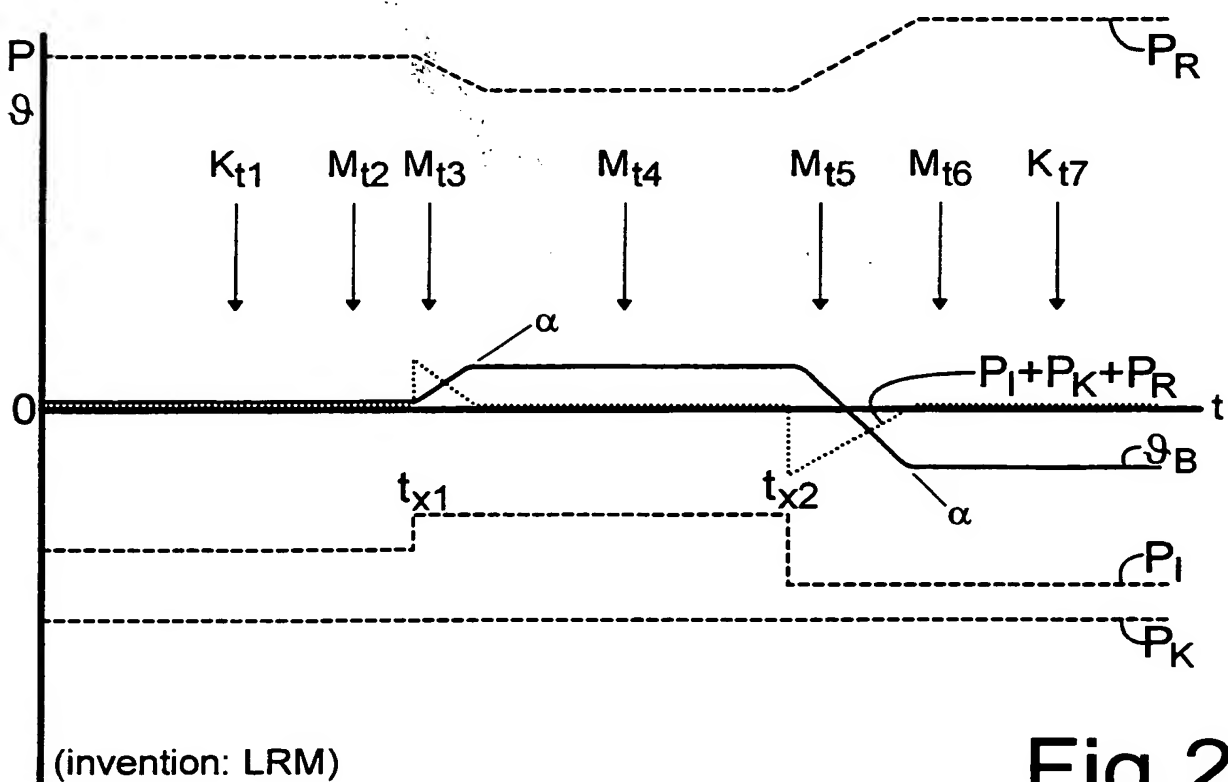
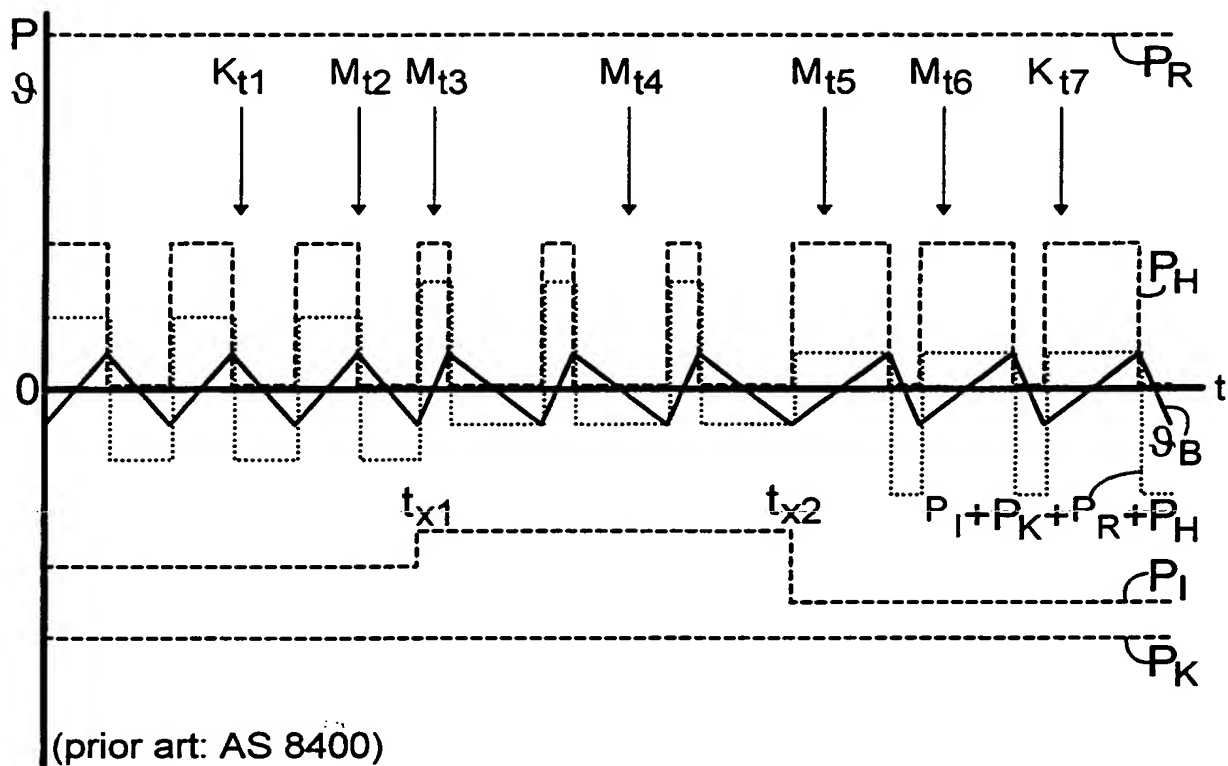


Fig.2

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

3/3

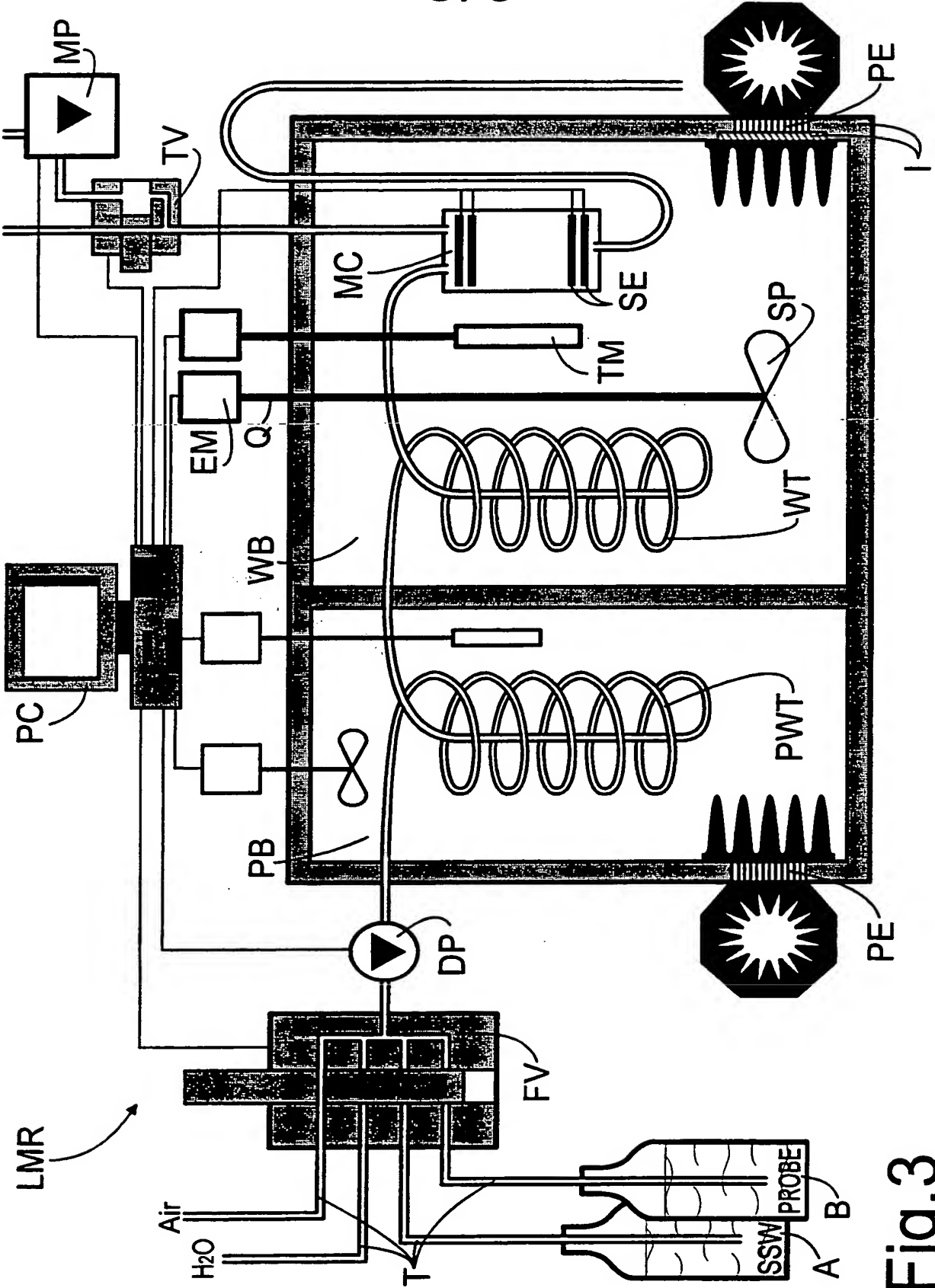


Fig.3

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen die zur selben Patentfamilie gehören

in ☐ mit dem Aktenzeichen

PCT/DE 00/01313

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3963979	A	15-06-1976	CA	1011396 A	31-05-1977
US 4672322	A	09-06-1987	KEINE		
JP 04110760	A	13-04-1992	JP	2853302 B	03-02-1999

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 G01N27/07 G01N33/18

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 G01N G01R G05D B01L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>US 3 963 979 A (DAUPHINEE THOMAS M) 15. Juni 1976 (1976-06-15)</p> <p>Spalte 1, Zeile 27 - Spalte 2, Zeile 36; Abbildung 1 Spalte 4, Zeile 12 - Zeile 50; Abbildung 5</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	<p>1-6, 8-13, 15-17, 19,20</p>

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. September 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/10/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Strohmayer, B

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruchs Nr.
A	<p>BIANCHI H ET AL: "A CELL FOR THE STUDY OF THE ELECTROLYTIC CONDUCTIVITY AT HIGH TEMPERATURE IN AQUEOUS SOLUTIONS" REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS, US, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, NEW YORK, Bd. 64, Nr. 6, 1. Juni 1993 (1993-06-01), Seiten 1636-1640, XP000380701 ISSN: 0034-6748 Kapitel "I. INTRODUCTION" und "III. TEMPERATURE CONTROL" sowie Abbildungen 1, 2 und 3</p>	1-3, 5, 7-10, 13-20
A	<p>US 4 672 322 A (GRATTEAU JACK E ET AL) 9. Juni 1987 (1987-06-09)</p> <p>Zusammenfassung; Abbildungen 1-3, 5 Spalte 1, Zeile 37 - Zeile 52 Spalte 2, Zeile 64 - Spalte 3, Zeile 9 Spalte 4, Zeile 49 - Spalte 5, Zeile 2</p>	1-3, 9, 10, 12, 13, 15-20
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 357 (P-1395), 31. Juli 1992 (1992-07-31) &amp; JP 04 110760 A (YOKOGAWA ELECTRIC CORP), 13. April 1992 (1992-04-13) Zusammenfassung; Abbildungen 1-3</p>	1-3, 5-10, 13-20
A	<p>FRACASSI DA SILVA J A ET AL: "DEVELOPMENT OF A DIGITAL CONDUCTIVITY METER WITH FREQUENCY RESPONSE FOR REMOTE MONITORING" INSTRUMENTATION SCIENCE &amp; TECHNOLOGY, US, J.E. WAMPLER, Bd. 26, Nr. 4, 1. September 1998 (1998-09-01), Seiten 409-420, XP000776683 ISSN: 1073-9149 Zusammenfassung Seite 411, Absatz 2 Seite 416, Absatz 1</p>	1, 2, 9, 18

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/JP 00/01313

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 3963979	A	15-06-1976	CA 1011396	A	31-05-1977
US 4672322	A	09-06-1987	NONE		
JP 04110760	A	13-04-1992	JP 2853302	B	03-02-1999

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ational Application No

PCT/DE 00/01313

**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>BIANCHI H ET AL: "A CELL FOR THE STUDY OF THE ELECTROLYTIC CONDUCTIVITY AT HIGH TEMPERATURE IN AQUEOUS SOLUTIONS" REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS, US, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, NEW YORK, vol. 64, no. 6, 1 June 1993 (1993-06-01), pages 1636-1640, XP000380701 ISSN: 0034-6748 Kapitel "I. INTRODUCTION" und "III. TEMPERATURE CONTROL like figures 1.2 und 3</p>	1-3,5, 7-10, 13-20
A	<p>US 4 672 322 A (GRATTEAU JACK E ET AL) 9 June 1987 (1987-06-09)</p> <p>abstract; figures 1-3,5 column 1, line 37 - line 52 column 2, line 64 - column 3, line 9 column 4, line 49 - column 5, line 2</p>	1-3,9, 10,12, 13,15-20
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 357 (P-1395), 31 July 1992 (1992-07-31) &amp; JP 04 110760 A (YOKOGAWA ELECTRIC CORP), 13 April 1992 (1992-04-13) abstract; figures 1-3</p>	1-3, 5-10, 13-20
A	<p>FRACASSI DA SILVA J A ET AL: "DEVELOPMENT OF A DIGITAL CONDUCTIVITY METER WITH FREQUENCY RESPONSE FOR REMOTE MONITORING" INSTRUMENTATION SCIENCE &amp; TECHNOLOGY, US, J.E. WAMPLER, vol. 26, no. 4, 1 September 1998 (1998-09-01), pages 409-420, XP000776683 ISSN: 1073-9149 abstract page 411, paragraph 2 page 416, paragraph 1</p>	1,2,9,18

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In ternational Application No

PCT/DE 00/01313

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 G01N27/07 G01N33/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G01N G01R G05D B01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US 3 963 979 A (DAUPHINEE THOMAS M) 15 June 1976 (1976-06-15)</p> <p>column 1, line 27 -column 2, line 36; figure 1 column 4, line 12 - line 50; figure 5</p> <p style="text-align: center;">--/--</p>	<p>1-6, 8-13, 15-17, 19,20</p>

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 September 2000

Date of mailing of the international search report

05/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Strohmayer, B

10/009999  
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference AW111/0499WO	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/DE00/01313	International filing date (day/month/year) 26 April 2000 (26.04.00)	Priority date (day/month/year) 30 April 1999 (30.04.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC G01N 27/07		
Applicant STIFTUNG ALFRED-WEGENER-INSTITUT FÜR POLAR- UND MEERESFORSCHUNG		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of <u>5</u> sheets.</p>																									
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <table><tr><td>I</td><td><input checked="" type="checkbox"/></td><td>Basis of the report</td></tr><tr><td>II</td><td><input type="checkbox"/></td><td>Priority</td></tr><tr><td>III</td><td><input type="checkbox"/></td><td>Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</td></tr><tr><td>IV</td><td><input type="checkbox"/></td><td>Lack of unity of invention</td></tr><tr><td>V</td><td><input checked="" type="checkbox"/></td><td>Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability, citations and explanations supporting such statement</td></tr><tr><td>VI</td><td><input type="checkbox"/></td><td>Certain documents cited</td></tr><tr><td>VII</td><td><input type="checkbox"/></td><td>Certain defects in the international application</td></tr><tr><td>VIII</td><td><input type="checkbox"/></td><td>Certain observations on the international application</td></tr></table>		I	<input checked="" type="checkbox"/>	Basis of the report	II	<input type="checkbox"/>	Priority	III	<input type="checkbox"/>	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability	IV	<input type="checkbox"/>	Lack of unity of invention	V	<input checked="" type="checkbox"/>	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability, citations and explanations supporting such statement	VI	<input type="checkbox"/>	Certain documents cited	VII	<input type="checkbox"/>	Certain defects in the international application	VIII	<input type="checkbox"/>	Certain observations on the international application
I	<input checked="" type="checkbox"/>	Basis of the report																							
II	<input type="checkbox"/>	Priority																							
III	<input type="checkbox"/>	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability																							
IV	<input type="checkbox"/>	Lack of unity of invention																							
V	<input checked="" type="checkbox"/>	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability, citations and explanations supporting such statement																							
VI	<input type="checkbox"/>	Certain documents cited																							
VII	<input type="checkbox"/>	Certain defects in the international application																							
VIII	<input type="checkbox"/>	Certain observations on the international application																							

RECEIVED  
MAY 10 2002  
TE 2800 MAIL ROOM

Date of submission of the demand 28 November 2000 (28.11.00)	Date of completion of this report 09 August 2001 (09.08.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE00/01313

## I. Basis of the report

## 1. With regard to the elements of the international application:\*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:  
pages \_\_\_\_\_ 1-32 \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☒ the claims:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_ 1-19 \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_ 03 July 2001 (03.07.2001)
- ☒ the drawings:  
pages \_\_\_\_\_ 1/3-3/3 \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

## 2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

## 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1 - 19	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1 - 19	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 19	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations**

A1 = US-A-3 963 979

A5 = Da Silva et al.: "DEVELOPMENT OF ..." in Inst. Sci. & Tech., 26(4), 409-420 (1998)

The subject matter of Claim 1 is novel and inventive.

A1 and the similar brochure "Laboratory Salinometer - Autosol - Model 8400 A" disclose a method according to the preamble. The bath temperature is set at a preset value, that is, the bath temperature is measured and, if the value differs greatly from the nominal value, it is heated or cooled until the value is once again close to the nominal value.

Problem: The regulating tolerance, that is, the temperature fluctuation range about the nominal value is so great that measuring accuracy is impaired.

Solution: The water bath temperature is not set at a fixed value but the temperature variation is set at zero, that is, when the difference between two successively measured temperature values is too great, the bath is heated or cooled until the difference between two successively measured temperature values is again close to zero. Since

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

the temperature variation of the water bath over time is a measure of the difference in temperature between the bath and the sample and this temperature variation is set at zero and is thus always less than a given maximum difference, the difference in temperature between the bath and the sample is always small and the water bath temperature is thus a precise measure of the sample temperature.

Inventive step: It would be obvious to replace a temperature-regulated bath by a simple measurement of the sample temperature and calculate the salt content as a function of the sample temperature measured (see, for example, A5, page 411, paragraph 2). However, it is not obvious to regulate the bath temperature in the manner described: contrary to keeping the temperature constant in the conventional manner, as practised in A1, the claimed setting of the temperature variation at zero takes account of a - albeit slow - drift in the sample and bath temperatures (page 6, line 8 ff. of the application). However, since the bath temperature represents a precise measure of the sample temperature, the salt content can be calculated exactly.

For similar reasons, the subject matter of independent device Claim 8 is also novel and inventive.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

# PCT

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>AWI11/0499W0</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5		
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/DE 00/ 01313</b>	<table border="1"> <tr> <td>Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>26/04/2000</b></td> <td>(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>30/04/1999</b></td> </tr> </table>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>26/04/2000</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>30/04/1999</b>
Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>26/04/2000</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>30/04/1999</b>		
Anmelder  <b>STIFTUNG ALFRED-WEGENER-INSTITUT FÜR POLAR- ...</b>			

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

**1. Grundlage des Berichts**

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

**4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

**5. Hinsichtlich der Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts in Stellungnahme vorlegen.

6. Folgend Abbildung der Zeichnung n ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichten: Abb. Nr. 3

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☒ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ k in der Abb.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## P A J T COOPERATION TREAT

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
 US Department of Commerce  
 United States Patent and Trademark  
 Office, PCT  
 2011 South Clark Place Room  
 CP2/5C24  
 Arlington, VA 22202  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 25 January 2001 (25.01.01)	
International application No. PCT/DE00/01313	Applicant's or agent's file reference AWI11/0499WO
International filing date (day/month/year) 26 April 2000 (26.04.00)	Priority date (day/month/year) 30 April 1999 (30.04.99)
Applicant OHM, Klaus	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:  
 28 November 2000 (28.11.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:  
 \_\_\_\_\_

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer R. Forax Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--

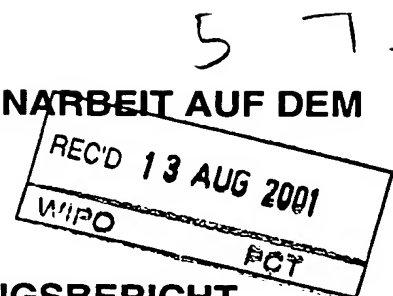
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# VERTRAG ÜBER INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)





Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts AWI11/0499WO	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/01313	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 26/04/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 30/04/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK G01N27/07		
Anmelder STIFTUNG ALFRED-WEGENER-INSTITUT FÜR POLAR- ...		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
  
☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).  
  
 Diese Anlagen umfassen insgesamt 5 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  28/11/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  09.08.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Strohmayer, B  Tel. Nr. +49 89 2399 2669 

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**I. Grundlage des Berichts**

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):  
**Beschreibung, Seiten:**

1-32                      ursprüngliche Fassung

**Patentansprüche, Nr.:**

1-19                      eingegangen am                      03/07/2001    mit Schreiben vom    02/07/2001

**Zeichnungen, Blätter:**

1/3-3/3                      ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/01313

- ☐ Beschreibung,      Seiten:  
☐ Ansprüche,      Nr.:  
☐ Zeichnungen,      Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-19
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-19
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-19
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen  
**siehe Beiblatt**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

A1=US3963979

A5=Da Silva et al.: "DEVELOPMENT OF ..." in Inst.Sci.&Tech., 26(4), 409-420 (1998)

Der Gegenstand des Anspruchs 1 ist neu und erfinderisch:

A1 sowie die ähnliche Broschüre "Laboratory Salinometer - Autosal - Model 8400 A" offenbaren ein Verfahren gemäss Oberbegriff. Die Temperatur des Bades wird auf einen festen vorgegebenen Wert geregelt, d.h. die Badtemperatur wird gemessen und wenn der Wert zu stark vom Sollwert abweicht, wird geheizt oder gekühlt, bis der Wert wieder nahe am Sollwert liegt.

Problem: die Regelungstoleranz, d.h. die Schwankungsbreite der Temperatur um den Sollwert herum ist so gross, dass die Messgenauigkeit beeinträchtigt wird.

Lösung: die Temperatur des Wasserbades wird nicht auf einen festen Wert geregelt, sondern die Temperaturänderung wird auf Null geregelt, d.h. wenn der Temperaturunterschied zwischen zwei nacheinander gemessenen Temperaturwerten zu hoch ist, wird geheizt oder gekühlt, bis der Temperaturunterschied zwischen zwei nacheinander gemessenen Temperaturwerten wieder nahe Null ist. Da die zeitliche Temperaturänderung des Wasserbades ein Mass für den Temperaturunterschied zwischen Bad und Probe ist und diese Temperaturänderung auf Null geregelt wird und somit immer kleiner als ein gewisser Maximalunterschied ist, ist auch der Temperaturunterschied zwischen Bad und Probe immer klein und die Temperatur des Wasserbades somit ein genaues Mass für die Temperatur der Probe.

Erfinderische Tätigkeit: naheliegend wäre es, ein temperaturgeregeltes Bad durch eine blosser Messung der Temperatur der Probe zu ersetzen und den Salzgehalt in Abhängigkeit von der gemessenen Temperatur der Probe zu berechnen (siehe etwa A5, S.411, 2.Absatz). Nicht naheliegend ist es jedoch, die Temperatur des Bades in besagter Weise zu regeln: entgegen der üblichen Konstanthaltung der Temperatur, wie sie in A1 praktiziert wird, nimmt die beanspruchte Regelung der Temperaturänderung auf Null eine - wenn auch langsame - Drift der Temperatur von Probe und Bad in Kauf (Anmeldung, S.6,Z.8ff). Da die Temperatur des Bades jedoch ein genaues Mass für die Probertemperatur darstellt, ist eine genaue Berechnung des Salzgehalts möglich.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Aus analogen Gründen ist auch der Gegenstand des unabhängigen  
Vorrichtungsanspruchs 8 neu und erfinderisch.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

AWI11/0499WO

PCT/DE00/01313

**Reinschrift der geänderten Patentansprüche 1 bis 19**

(treten an die Stelle der ursprünglichen Ansprüche 1 bis 20)

5

1. Verfahren zur Bestimmung des Salzgehaltes von Flüssigkeiten durch standardkalibrierte Messungen der elektrischen Leitfähigkeit einer temperierten Flüssigkeitsprobe in einer Messzelle, die in einem beständig gekühlten und mechanisch gerührten sowie heizbaren und nach außen isolierten Wasserbad angeordnet ist, unter regelparametrischer Berücksichtigung der thermischen Verhältnisse im Wasserbad,

**dadurch gekennzeichnet, dass**

die aktuelle Wasserbadtemperatur ( $\vartheta_B$ ) als Äquivalent für die Proben­temperatur ( $\vartheta_P$ ) mit einer hohen Wiederholgenauigkeit gemessen wird unter Einbeziehung eines von der geforderten Genauigkeit bei der Salzgehaltsbestimmung (S) festgelegten maximal zulässigen Schleppfehlers ( $\Delta\vartheta_{\max}$ ) zwischen Wasserbad- und Proben­temperatur ( $\vartheta_B$ ,  $\vartheta_P$ ) und der Regelparameter für die Berücksichtigung der thermischen Verhältnisse die aus den Temperaturmessungen ableitbare zeitliche Drift ( $\alpha = \Delta\vartheta_B/t$ ) der Wasserbadtemperatur ( $\vartheta_B$ ) ist, deren erlaubter Maximalwert ( $\alpha_{\max}$ ) als Quotient ( $\alpha_{\max} = \Delta\vartheta_{\max}/\tau$ ) aus dem maximal zulässigen Schleppfehler ( $\Delta\vartheta_{\max}$ ) und einer Zeitkonstanten ( $\tau$ ) der Messzelle (MC) für einen Temperat­ausgleich zwischen dem Messzelleninneren und dem Wasserbad (WB) definiert ist, wobei der erlaubte Maximalwert der zeitlichen Drift ( $\alpha_{\max}$ ) der Wasserbadtemperatur ( $\vartheta_B$ ) durch einen verzögerungsarmen und schnellen regelbaren Ausgleich der dem Wasserbad (WB) zu- und abfließenden Wärmeströme ( $P_{\pm}$ ) in einem solchen Maße eingehalten wird, dass der resultierende Betrag des Restwärmeflusses ( $P_{\text{rest}}$ ) einen entsprechend vorgegebenen Maximalwert ( $P_{\text{restmax}}$ ) nicht übersteigt.

30

THIS PAGE BLANK (CONT)

2. Messverfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
die Wasserbadtemperatur ( $\vartheta_B$ ) mittels des resultierenden Restwärmeflusses  
( $P_{rest}$ ) ungefähr mit einer Abweichung von  $\pm 1K$  auf der mittleren  
5 Umgebungstemperatur gehalten wird.

3. Messverfahren nach Anspruch 2 oder 3,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
der Energieeintrag in das Wasserbad (WB) durch das Rühren ( $P_R$ ) auch zu  
10 seiner schnellen und verzögerungsarmen, regelbaren Erwärmung ( $P_H$ )  
ausgenutzt wird.

4. Messverfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
15 der Wärmewiderstand (R) der Außenisolierung (I) des Wasserbades (WB) hoch  
ist.

5. Messverfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
20 der Wärmewiderstand (R) der Wasserbadkühlung (PE) auf der Badseite hoch  
ist.

6. Messverfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
25 die Temperatur der Flüssigkeitsprobe ( $\vartheta_P$ ) in einem getrennt geregelten Vorbad  
(PB) der Wasserbadtemperatur ( $\vartheta_B$ ) angeglichen wird.

7. Messverfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
30 der Messablauf automatisch und computergestützt (PC) abläuft und der  
Salzgehalt (S) der Flüssigkeitsprobe (PROBE) aus den gemessenen Werten für  
Temperatur ( $\vartheta_B$ ) und Leitfähigkeit ( $\kappa$ ) nach der UNESCO-Formel berechnet wird.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

8. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Bestimmung des Salzgehaltes von Flüssigkeiten durch standardkalibrierte Messungen der elektrischen Leitfähigkeit einer temperierten Flüssigkeitsprobe, die aus einer Probenflasche in eine Messzelle überführbar ist, die in einem Wasserbad angeordnet ist, das mit einem Kühl-, einem Rühr- und einem Heizelement sowie mit einem Wärmetauscher ausgerüstet ist und an seiner Wandung eine Außenisolierung aufweist, und einer Regeleinrichtung, innerhalb der die aktuelle Wasserbadtemperatur ( $\vartheta_B$ ) als Äquivalent für die Probertemperatur ( $\vartheta_P$ ) mit einer hohen Wiederholgenauigkeit gemessen wird unter Einbeziehung eines von der geforderten Genauigkeit bei der Salzgehaltsbestimmung ( $S$ ) festgelegten maximal zulässigen Schleppfehlers ( $\Delta\vartheta_{\max}$ ) zwischen Wasserbad- und Probertemperatur ( $\vartheta_B, \vartheta_P$ ) und der Regelparameter für die Berücksichtigung der thermischen Verhältnisse die aus den Temperaturmessungen ableitbare zeitliche Drift ( $\alpha = \Delta\vartheta_B/t$ ) der Wasserbadtemperatur ( $\vartheta_B$ ) ist, deren erlaubter Maximalwert ( $\alpha_{\max}$ ) als Quotient ( $\alpha_{\max} = \Delta\vartheta_{\max}/\tau$ ) aus dem maximal zulässigen Schleppfehler ( $\Delta\vartheta_{\max}$ ) und einer Zeitkonstanten ( $\tau$ ) der Messzelle (MC) für einen Temperatúrausgleich zwischen dem Messzelleninneren und dem Wasserbad (WB) definiert ist, wobei der erlaubte Maximalwert der zeitlichen Drift ( $\alpha_{\max}$ ) der Wasserbadtemperatur ( $\vartheta_B$ ) durch einen verzögerungsarmen und schnellen regelbaren Ausgleich der dem Wasserbad (WB) zu- und abfließenden Wärmeströme ( $P_{\pm}$ ) in einem solchen Maße eingehalten wird, dass der resultierende Betrag des Restwärmeflusses ( $P_{\text{rest}}$ ) einen entsprechend vorgegebenen Maximalwert ( $P_{\text{restmax}}$ ) nicht übersteigt, wobei zur direkten Messung der aktuellen Wasserbadtemperatur ( $\Delta\vartheta_B$ ) ein Präzisionsthermometer (TM) im Wasserbad vorgesehen ist, das eine Langzeitstabilität von unter 1 mK pro Jahr und eine Zeitkonstante von unter 0,5 s aufweist.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

9. Messvorrichtung nach Anspruch 8,  
**dadurch gekennzeichnet, dass**  
das Präzisionsthermometer (TM) mit temperaturabhängigen Halbleiterwiderständen ausgerüstet ist.

5

10. Messvorrichtung nach Anspruch 8 oder 9,  
**dadurch gekennzeichnet, dass**

der zum Rühren und Heizen des Wasserbades (WB) vorgesehene Rührer als drehzahlsteuerbarer Rührpropeller (Q) mit einem schiffsschraubenähnlichen  
10 Rührblatt (SP) mit hohem hydrodynamischen Wirkungsgrad ausgebildet ist, der von einem stufenlos regelbaren und außerhalb des Wasserbades (WB) angeordneten Elektromotor (EM) antreibbar ist.

11. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 10,

15 

**dadurch gekennzeichnet, dass**

in der Wandung des Wasserbades (WB) mindestens ein Peltierelement (PE) angeordnet ist, das auf seiner Kühlseite im Wasserbad (WB) eine thermisch Isolation (I) aufweist.

20 

12. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 11,

**dadurch gekennzeichnet, dass**

die Messzelle (MC) ein Volumen im Bereich von 2 ml und Streifenelektroden (SE) aufweist.

25 

13. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 12,

**dadurch gekennzeichnet, dass**

ein separates regelbares Vorbad (PB) mit einem Vorwärmetauscher (PWT) zur Temperierung der Flüssigkeitsprobe (PROBE) vorgesehen ist.

30

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

14. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 13,  
**dadurch gekennzeichnet, dass**

zur Durchführung von Standardkalibrierungen und Messungen ein Vierwege-  
ventil (FV) mit Zugängen zu einer Ampulle (A) mit Standardseewasser (SSW),  
5 zu einer Flasche (B) mit Probenwasser (PROBE) sowie zu einer  
Reinigungswasser- und einer Luftleitung (H<sub>2</sub>O,Air) vorgesehen ist.

15. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 14,  
**dadurch gekennzeichnet, dass**

10 zum Entleeren der Messzelle (MC) eine Membranpumpe (MP) vorgesehen ist.

16. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 15,  
**dadurch gekennzeichnet, dass**

zum Befüllen der Messzelle (MC) eine Dosierpumpe (DP) vorgesehen ist.

15

17. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 16,  
**dadurch gekennzeichnet, dass**

eine Recheneinheit (PC) zur Wasserbadregelung, Messablaufsteuerung und  
Ergebnisspeicherung vorgesehen ist.

20

18. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 17,  
**dadurch gekennzeichnet, dass**

die Leitfähigkeitsmessung der Flüssigkeitsprobe (PROBE) an einer  
vollautomatisch selbstabgleichenden Präzisionsbrücke erfolgt.

25

19. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 18,  
**dadurch gekennzeichnet, dass**

eine Anzeige für die Erfüllung der Messbedingungen vorgesehen ist.

30

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# PCT

## REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

For receiving Office use only

International Application No.

International Filing Date

Name of receiving Office and "PCT International Application"

Applicant's or agent's file reference  
(if desired) (12 characters maximum) AWI11/0499W0

**Box No. I TITLE OF INVENTION** Method of Determining the Salt Content of a Liquid and Device for Practicing the Method

**Box No. II APPLICANT**

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

Stiftung  
Alfred-Wegener-Institut fuer  
Polar- und Meeresforschung  
Columbusstrasse  
D-27568 Bremerhaven, Germany

☐ This person is also inventor.

Telephone No.  
49-471-4831-0

Facsimile No.

Teleprinter No.

State (that is, country) of nationality:

Germany

State (that is, country) of residence:

Germany

This person is applicant  
for the purposes of:

☐ all designated  
States

☒ all designated States except  
the United States of America

☐ the United States  
of America only

☐ the States indicated in  
the Supplemental Box

**Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)**

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

Ohm, Klaus  
Brakhahnstrasse 5  
D-27572 Bremerhaven, Germany

This person is:

☐ applicant only

☒ applicant and inventor

☐ inventor only (If this check-box  
is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

Germany

State (that is, country) of residence:

Germany

This person is applicant  
for the purposes of:

☐ all designated  
States

☐ all designated States except  
the United States of America

☒ the United States  
of America only

☐ the States indicated in  
the Supplemental Box

☐ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.

**Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE**

The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:

☐ agent

☒ common representative

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)

Alfred-Wegener-Institut  
Gewerbliche Schutzrechte, Mr Uwe Kersten  
P.O. Box 120161  
D-27515 Bremerhaven

Telephone No.

49-471-4831-1594

Facsimile No.

49-471-4831-1149

Teleprinter No.

☐ Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**Box No.V DESIGNATION OF STATES**

The following designations are hereby made under Rule 4.9(a) (mark the applicable check-boxes; at least one must be marked):

**Regional Patent**

- ☐ **AP** ARIPO Patent: GH Ghana, GM Gambia, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, MZ Mozambique, SD Sudan, SL Sierra Leone, SZ Swaziland, TZ United Republic of Tanzania, UG Uganda, ZW Zimbabwe, and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT
- ☐ **EA** Eurasian Patent: AM Armenia, AZ Azerbaijan, BY Belarus, KG Kyrgyzstan, KZ Kazakhstan, MD Republic of Moldova, RU Russian Federation, TJ Tajikistan, TM Turkmenistan, and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT
- ☒ **EP** European Patent: AT Austria, BE Belgium, CH and LI Switzerland and Liechtenstein, CY Cyprus, DE Germany, DK Denmark, ES Spain, FI Finland, FR France, GB United Kingdom, GR Greece, IE Ireland, IT Italy, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Netherlands, PT Portugal, SE Sweden, and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT
- ☐ **OA** OAPI Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Central African Republic, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroon, GA Gabon, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauritania, NE Niger, SN Senegal, TD Chad, TG Togo, and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line) . . . . .

**National Patent (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line):**

- |  |  |
|--|--|
| <input type="checkbox"/> <b>AE</b> United Arab Emirates                            | <input type="checkbox"/> <b>LC</b> Saint Lucia   |
| <input type="checkbox"/> <b>AG</b> Antigua and Barbuda                             | <input type="checkbox"/> <b>LK</b> Sri Lanka   |
| <input type="checkbox"/> <b>AL</b> Albania . . . . .                               | <input type="checkbox"/> <b>LR</b> Liberia   |
| <input type="checkbox"/> <b>AM</b> Armenia . . . . .                               | <input type="checkbox"/> <b>LS</b> Lesotho . . . . .   |
| <input type="checkbox"/> <b>AT</b> Austria . . . . .                               | <input type="checkbox"/> <b>LT</b> Lithuania   |
| <input type="checkbox"/> <b>AU</b> Australia . . . . .                             | <input type="checkbox"/> <b>LU</b> Luxembourg  |
| <input type="checkbox"/> <b>AZ</b> Azerbaijan                                      | <input type="checkbox"/> <b>LV</b> Latvia  |
| <input type="checkbox"/> <b>BA</b> Bosnia and Herzegovina . . . . .                | <input type="checkbox"/> <b>MA</b> Morocco . . . . .   |
| <input type="checkbox"/> <b>BB</b> Barbados  | <input type="checkbox"/> <b>MD</b> Republic of Moldova . . . . .   |
| <input type="checkbox"/> <b>BG</b> Bulgaria . . . . .                              | <input type="checkbox"/> <b>MG</b> Madagascar . . . . .  |
| <input type="checkbox"/> <b>BR</b> Brazil . . . . .                                | <input type="checkbox"/> <b>MK</b> The former Yugoslav Republic of Macedonia . . . . .                     |
| <input type="checkbox"/> <b>BY</b> Belarus . . . . .                               | <input type="checkbox"/> <b>MN</b> Mongolia  |
| <input type="checkbox"/> <b>BZ</b> Belize  | <input type="checkbox"/> <b>MW</b> Malawi . . . . .  |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>CA</b> Canada                               | <input type="checkbox"/> <b>MX</b> Mexico . . . . .  |
| <input type="checkbox"/> <b>CH and LI</b> Switzerland and Liechtenstein            | <input type="checkbox"/> <b>MZ</b> Mozambique  |
| <input type="checkbox"/> <b>CN</b> China . . . . .                                 | <input type="checkbox"/> <b>NO</b> Norway  |
| <input type="checkbox"/> <b>CR</b> Costa Rica . . . . .                            | <input type="checkbox"/> <b>NZ</b> New Zealand . . . . .   |
| <input type="checkbox"/> <b>CU</b> Cuba . . . . .                                  | <input type="checkbox"/> <b>PL</b> Poland . . . . .  |
| <input type="checkbox"/> <b>CZ</b> Czech Republic . . . . .                        | <input type="checkbox"/> <b>PT</b> Portugal . . . . .  |
| <input type="checkbox"/> <b>DE</b> Germany . . . . .                               | <input type="checkbox"/> <b>RO</b> Romania   |
| <input type="checkbox"/> <b>DK</b> Denmark . . . . .                               | <input type="checkbox"/> <b>RU</b> Russian Federation . . . . .  |
| <input type="checkbox"/> <b>DM</b> Dominica  | <input type="checkbox"/> <b>SD</b> Sudan   |
| <input type="checkbox"/> <b>DZ</b> Algeria . . . . .                               | <input type="checkbox"/> <b>SE</b> Sweden  |
| <input type="checkbox"/> <b>EE</b> Estonia . . . . .                               | <input type="checkbox"/> <b>SG</b> Singapore   |
| <input type="checkbox"/> <b>ES</b> Spain . . . . .                                 | <input type="checkbox"/> <b>SI</b> Slovenia . . . . .  |
| <input type="checkbox"/> <b>FI</b> Finland . . . . .                               | <input type="checkbox"/> <b>SK</b> Slovakia . . . . .  |
| <input type="checkbox"/> <b>GB</b> United Kingdom                                  | <input type="checkbox"/> <b>SL</b> Sierra Leone . . . . .  |
| <input type="checkbox"/> <b>GD</b> Grenada   | <input type="checkbox"/> <b>TJ</b> Tajikistan . . . . .  |
| <input type="checkbox"/> <b>GE</b> Georgia . . . . .                               | <input type="checkbox"/> <b>TM</b> Turkmenistan . . . . .  |
| <input type="checkbox"/> <b>GH</b> Ghana . . . . .                                 | <input type="checkbox"/> <b>TR</b> Turkey . . . . .  |
| <input type="checkbox"/> <b>GM</b> Gambia  | <input type="checkbox"/> <b>TT</b> Trinidad and Tobago . . . . .   |
| <input type="checkbox"/> <b>HR</b> Croatia . . . . .                               | <input type="checkbox"/> <b>TZ</b> United Republic of Tanzania   |
| <input type="checkbox"/> <b>HU</b> Hungary . . . . .                               | <input type="checkbox"/> <b>UA</b> Ukraine . . . . .   |
| <input type="checkbox"/> <b>ID</b> Indonesia                                       | <input type="checkbox"/> <b>UG</b> Uganda . . . . .  |
| <input type="checkbox"/> <b>IL</b> Israel . . . . .                                | <input checked="" type="checkbox"/> <b>US</b> United States of America . . . . .                           |
| <input type="checkbox"/> <b>IN</b> India . . . . .                                 | <input type="checkbox"/> <b>UZ</b> Uzbekistan  |
| <input type="checkbox"/> <b>IS</b> Iceland   | <input type="checkbox"/> <b>VN</b> Viet Nam . . . . .  |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>JP</b> Japan . . . . .                      | <input type="checkbox"/> <b>YU</b> Yugoslavia . . . . .  |
| <input type="checkbox"/> <b>KE</b> Kenya . . . . .                                 | <input type="checkbox"/> <b>ZA</b> South Africa . . . . .  |
| <input type="checkbox"/> <b>KG</b> Kyrgyzstan . . . . .                            | <input type="checkbox"/> <b>ZW</b> Zimbabwe . . . . .  |
| <input type="checkbox"/> <b>KP</b> Democratic People's Republic of Korea . . . . . | Check-box reserved for designating States which have become party to the PCT after issuance of this sheet: |
| <input type="checkbox"/> <b>KR</b> Republic of Korea . . . . .                     | <input type="checkbox"/> . . . . .   |
| <input type="checkbox"/> <b>KZ</b> Kazakhstan . . . . .                            |  |

**Precautionary Designation Statement:** In addition to the designations made above, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all other designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) indicated in the Supplemental Box as being excluded from the scope of this statement. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit. (Confirmation (including fees) must reach the receiving Office within the 15-month time limit.)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

<b>Box No. VI PRIORITY CLAIM</b>		<input type="checkbox"/> Further priority claim indicated in the Supplemental Box.		
Filing date of earlier application (day/month/year)	Number of earlier application	Where earlier application is:		
		national application: country	regional application: regional Office	international application: receiving Office
item (1) 30 04 1999 30 April 1999	199 21 079.9	Germany		
item (2)				
item (3)				

☒ The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) (only if the earlier application was filed with the Office which for the purposes of the present international application is the receiving Office) identified above as item(s): (1)

\* Where the earlier application is an ARIPO application, it is mandatory to indicate in the Supplemental Box at least one country party to the Paris Convention for the Protection of Industrial Property for which that earlier application was filed (Rule 4.10(b)(ii)). See Supplemental Box.

**Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

<b>Choice of International Searching Authority (ISA)</b> <small>(if two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen; the two-letter code may be used):</small>	<b>Request to use results of earlier search; reference to that search (if an earlier search has been carried out by or requested from the International Searching Authority):</b>  Date (day/month/year)                      Number                      Country (or regional Office)
ISA /	

**Box No. VIII CHECK LIST; LANGUAGE OF FILING**

This international application contains the following number of sheets: request : 3 description (excluding sequence listing part) : 32 claims : 5 abstract : 1 drawings : 3 sequence listing part of description : Total number of sheets : 44	This international application is accompanied by the item(s) marked below: 1. <input checked="" type="checkbox"/> fee calculation sheet 2. <input type="checkbox"/> separate signed power of attorney 3. <input checked="" type="checkbox"/> copy of general power of attorney; reference number, if any: 685/99AV 4. <input type="checkbox"/> statement explaining lack of signature 5. <input type="checkbox"/> priority document(s) identified in Box No. VI as item(s): 6. <input type="checkbox"/> translation of international application into (language): 7. <input type="checkbox"/> separate indications concerning deposited microorganism or other biological material 8. <input type="checkbox"/> nucleotide and/or amino acid sequence listing in computer readable form 9. <input checked="" type="checkbox"/> other (specify): Copy Prior Application
Figure of the drawings which should accompany the abstract:	Language of filing of the international application: German

**Box No. IX SIGNATURE OF APPLICANT OR AGENT**

Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request).

Alfred-Wegener-Institut fuer Polar- und Meeresforschung  signed: Uwe Kersten, DPMA 685/99 AV	Inventor/Applicant US  signed: Klaus Ohm
--	---

For receiving Office use only		2. Drawings:  <input type="checkbox"/> received:  <input type="checkbox"/> not received:
1. Date of actual receipt of the purported international application:		
3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application:		
4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2):		
5. International Searching Authority (if two or more are competent): ISA /	6. <input type="checkbox"/> Transmittal of search copy delayed until search fee is paid.	

For International Bureau use only
Date of receipt of the record copy by the International Bureau:

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**IN THE UNITED STATES PATENT & TRADEMARK OFFICE**

International Application: PCT/DE00/01313  
Filed 26 April 2000  
Priority Claimed: 30 April 1999  
Inventor: Ohm, Klaus  
For: Method of Determining the Salt Content  
of a Liquid and Device for Practicing  
the Mehtod

**Nineteen (19) Claims Amended under Rule 66 PCT  
and Appended to the Preliminary International Search Report  
dated 9 August 2001**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## Patent Claims

1. Method of determining the salinity of liquids by standard calibrated measurements of the electrical conductivity of a heated liquid sample in a measuring cell arranged in a constantly cooled and mechanically stirred as well as heatable water bath which is insulated to the exterior under control parametric consideration of the thermal conditions in the water bath characterized by the fact that the actual temperature ( $\vartheta_B$ ) is measured as an equivalent of the temperature ( $\vartheta_P$ ) of the sample with a high repetitive accuracy and inclusion of a maximum permissible lag error ( $\Delta\vartheta_{\max}$ ) between the water bath and sample temperature ( $\vartheta_B, \vartheta_P$ ) set by the required accuracy of determining the salinity (S), and that the control parameter for taking into account the thermal conditions is the time-wise drift ( $\alpha = \Delta\vartheta_B/t$ ) of the temperature ( $\vartheta_B$ ) derivable from the temperature measurements, the permissible maximum value ( $\alpha_{\max}$ ) of which is defined as quotient ( $\alpha_{\max} = \Delta\vartheta_{\max}/\tau$ ) of the maximum permissible lag error ( $\Delta\vartheta_{\max}$ ) and a time constant ( $\tau$ ) of the measuring cell (MC) for a temperature equalization between the interior of the measuring cell and the water bath (WB).

20

2. Measuring method of claim 1, characterized by the fact that the permissible maximum value of the time-wise drift ( $\alpha_{\max}$ ) of the temperature ( $\vartheta_B$ ) is maintained by a low-lag and quick controllable compensation of the heat currents ( $P_{\pm}$ ) flowing into and out of the water bath (WB) to such a degree that the resulting quantity of the residual heat current ( $P_{\text{rest}}$ ) does not exceed a corresponding predetermined maximum value ( $P_{\text{restmax}}$ ).

3. Measuring method of claim 2, characterized by the fact that the temperature ( $\vartheta_B$ ) of the water bath is maintained with the resultant residual heat current ( $P_{\text{rest}}$ ) at the mean ambient temperature approximately

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

with a deviation of  $\pm 1$  K.

4. Measuring method according to at least one of claims 1 to 3, characterized by the fact that

5 the energy input into the water bath (WB) by the stirring ( $P_R$ ) is also utilized for the quick and low-lag controllable heating ( $P_H$ ) thereof.

5. Measuring method according to at least one of claims 1 to 4, characterized by the fact that

10 the heat resistance (R) of the exterior insulation (I) of the water bath (WB) is high.

6. Measuring method according to at least one of claims 1 to 5 characterized by the fact that

15 the heat resistance (R) of the water bath cooling (PE) on the side of the bath is high.

7. Measuring method according to at least one of claims 1 to 6 characterized by the fact that

20 that the temperature of the liquid sample ( $\vartheta_p$ ) is adjusted to the temperature ( $\vartheta_b$ ) of the water bath in a separately controlled advance bath (PB).

8. Measuring method according to at least one of claims 1 to 7 characterized by the fact that

25 the measuring sequence is carried out automatically by a computer (PC) and that the salinity (S) of the liquid sample (PROBE) is calculated from the measured values of temperature ( $\vartheta_b$ ) and conductivity ( $\kappa$ ) on the basis of the UNESCO formula.

30 9. Apparatus for practicing the method of determining the salinity of liquids by standard calibrated measurements of the electrical conductivity of a heated liquid sample which may be transferred from a sample vial into a



----- **ANK (USPTO)**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

measuring cell arranged in a water bath provided with a cooling, a stirring and a heating element as well as with a heat exchanger and provided at its wall with an external insulation and a control device for taking into account the thermal conditions in the water bath, according to at least one of claims 1 to 5 8,  
characterized by the fact that  
that for the direct measurement of the actual temperature ( $\Delta\theta_B$ ) of the water bath there is provided in the water bath a precision thermometer (TM) having a long term stability of less than 1 K per year and a time constant of less the 10 .5 s.

10. Measuring apparatus of claim 9,  
characterized by the fact that  
the precision thermometer (TM) is provided with temperature dependent  
15 semiconductor resistors.

11. Measuring apparatus according to claim 9 or 10,  
characterized by the fact that  
the stirrer provided for stirring and heating the water bath (WB) is structured  
20 as a rotationally controllable stirring propeller (Q) having a stirring vane (SP) similar to a ship's screw of high hydrodynamic efficiency which is drivable by a continuously controllable electric motor (EM) arranged at the exterior of the water bath (WB).

25 12. Measuring apparatus according to at least one of claims 9 to 11,  
characterized by the fact that  
that in the wall of the water bath (WB) there is arranged at least one Peltier element (PE) provided with a thermal insulation (I) at the cooling side of the water bath (WB).

30 13. Measuring apparatus according to at least one of claims 9 to 12,  
characterized by the fact that

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

the measuring cell (MC) has a volume in the range of 2 ml and is provided with strip electrodes (SE).

14. Measuring apparatus according to at least one of claims 9 to 13,  
5 characterized by the fact that  
that for heating the liquid sample (PROBE) there is provided a separate  
controllable advance bath (PB) provided with a preheat exchanger (PWT).

15. Measuring apparatus according to at least one of claims 9 to 14,  
10 characterized by the fact that  
for carrying out standard calibrations and measurements there is provided a  
four-way valve (FV) provided with inputs to a vial (A) of standard sea water  
(SSW), to a bottle (B) of sample water (PROBE) as well as to a cleaning and  
an air conduit (H<sub>2</sub>O, Air).

15  
16. Measuring apparatus according to at least one of claims 9 to 15,  
characterized by the fact that  
for evacuating the measuring cell (MC) there is provided a diaphragm pump  
(MP).

20  
17. Measuring apparatus according to at least one of claims 9 to 16,  
characterized by the fact that  
for filling the measuring cell (MC) there is provided a dosage pump (DP).

25  
18. Measuring apparatus according to at least one of claims 9 to 17,  
characterized by the fact that  
a computer (PC) is provided for regulating the water bath, controlling the  
measuring sequence, and storing results.

30  
19. Measuring apparatus according to at least one of claims 9 to 18,  
characterized by the fact that  
that the conductivity measurement of the liquid sample (PROBE) is carried

THIS PAGE BLANK (USPTO)

out at a fully automatically balancing precision bridge.

20. Measuring apparatus according to at least one of claims 9 to 19,  
characterized by the fact that

5 there is provided an indicator of satisfied measuring conditions.

10

15

20

25

30

**THIS PAGE BLANK (b)(7)(D)**